
Grundlegende Untersuchung der Wechselwirkung von Silber mit Holzoberflächen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades

<der Naturwissenschaften>

vorgelegt von

Sebastian Dahle

aus Blankenburg/Harz

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal,

Tag der mündlichen Prüfung
22.03.2013

Vorsitzende/Vorsitzender der Prüfungskommission

.....

Hauptberichterstatter

Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Maus-Friedrichs

Mitberichterstatter Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Viöl

Mitberichterstatter Prof. Dr. rer. nat. Claus-Peter Klages

Meinen Eltern gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	xi
1. Einleitung	1
2. Experimentelle Aufbauten	5
2.1. Spektroskopie-Apparatur Labor 422	5
2.1.1. MIES-Quelle	7
2.1.2. UPS(HeII)-Quelle	7
2.1.3. Röntgenquelle	8
2.1.4. Halbkugelanalysator	9
2.1.5. Quadrupol-Massenspektrometer	11
2.1.6. TPD-System	11
2.1.7. Sputter-Quelle	11
2.1.8. Metallverdampfer	14
2.1.9. Gaseinlass	15
2.1.10. Schleuse	16
2.1.11. Plasmaelektrode	18
2.1.12. Verdampfer für organische Substanzen	19
2.2. Rasterkraftmikroskop	21
3. Messmethoden	23
3.1. Augerelektronenspektroskopie	23
3.2. Photoelektronenspektroskopie	25
3.2.1. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	27
3.2.2. Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)	30
3.3. Metastabilen-induzierte Elektronen-Spektroskopie MIES	30
3.3.1. Auger-Abregung (AD)	31
3.3.2. Resonanter Transfer (RT)	32
3.3.3. Auger-Neutralisation (AN)	33
3.3.4. Autodetachment (AU)	34
3.4. Quadrupolmassenspektroskopie	34
3.5. Desorptionsmessungen	37
3.5.1. Temperatur-programmierte Desorption	37
3.5.2. Desorption nach Oberflächenreaktionen	38

3.6. Rasterkraftmikroskopie	39
3.6.1. Contact-Mode	41
3.6.2. Non-Contact-Mode	42
3.6.3. Intermittent-Mode	43
4. Probenpräparation	45
4.1. Substrate	45
4.1.1. Gold	45
4.1.2. Silizium	46
4.2. Holzproben	46
4.3. Lignin	46
4.4. Zellulose	47
4.5. Plasmabehandlung	49
4.5.1. Grundgleichungen zur Beschreibung von Plasmen	51
4.5.2. Plasma-Diagnostik	53
4.5.3. Charakterisierung des Plasmas beim verwendeten Aufbau	54
4.6. Metalladsorption	56
4.7. Gasangebote	58
5. Messungen an Lignin und seinen Modellsystemen	61
5.1. Zimtalkohol	62
5.1.1. Koadsorption von Silber und Wasser auf Zimtalkohol	62
5.1.2. Adsorption von Wasser auf reinem Zimtalkohol auf Gold- und Silbersubstraten	72
5.1.3. Koadsorption von Silber und Wasser auf Argon-plasmabehandeltem Zimtalkohol	76
5.1.4. Diskussion der katalytischen Reaktion	82
5.1.5. Zusammenfassung der Wechselwirkung von Silber mit Zimtalkohol	86
5.2. Coniferylalkohol	87
5.3. Sinapylalkohol	95
5.4. Lignin	99
5.5. Zusammenfassung der Wechselwirkung von Silber mit Lignin	104
6. Messungen an Zellulose und seinen Modellsystemen	105
6.1. Revision Valenzbandzustände	105
6.2. Glukose	108
6.3. Cellobiose	117
6.4. Zellulose	121
6.5. Zusammenfassung der Wechselwirkung von Silber mit Zellulose	127
7. Messungen an Holz	129
7.1. Spektroskopische Ergebnisse für silberbedecktes Kiefernholz	129

7.2. Mikroskopische Ergebnisse für silberbedecktes Kiefernholz	134
7.3. Zusammenfassung der Wechselwirkung von Silber mit Lignin	135
8. Zusammenfassung	137
9. Ausblick	141
9.1. Silber auf Holzoberflächen	141
9.2. Titan auf Holzoberflächen	141
9.3. Weitere Metall- oder Oxid-Beschichtungen	142
9.4. Amphiphobierung mittels periodischer Masken	144
9.5. Zusammenfassung der angestrebten weiteren Messungen	147
A. Tabellen	149
Literaturverzeichnis	153
Stichwortverzeichnis	173
Abbildungsverzeichnis	175
Tabellenverzeichnis	181
Publikationsverzeichnis	183
Lebenslauf	187
Danksagung	189
Eidesstattliche Erklärung Nr.1	191
Eidesstattliche Erklärung Nr.2	193

Abkürzungsverzeichnis

AD	Auger Deexcitation, 31
AD-Plasma	Atmosphärendruck-Plasma, 51
AES	Auger Electron Spectroscopy, 23
AFM	Atomic Force Microscopy, 39
AN	Auger Neutralization, 33
AO	Atomorbital, 105
AU	Autodetachment, 34
DBD	Dielektrisch behinderte Entladung, <i>engl.</i> dielectric barrier discharge, 51
DMSO	Dimethylsulfoxid, 46
EEDF	Elektronen-energie-Verteilungs-funktion, <i>engl.</i> ‘electron energy distribution function’, 56
FDS	Flash Desorption Spectroscopy, 37
FWHM	Halbwertsbreite, <i>engl.</i> Full Width at Half Mean, 61
HKA	Halbkugelanalysator, 9
IMFP	Mittlere freie Weglänge, <i>engl.</i> intermediate mean free path, 7
JDOS	Joint Density of States, 30
MBE	Molekularstrahl-Epitaxie, 14
MIES	Metastable Induced Electron Spectroscopy, 30
MLE	Monolagenequivalent, 58
MO	Molekülorbital, 105
ND-Plasma	Niederdruck-Plasma, 51

- OES optische Emissionsspektroskopie, 53
- PC Polycarbonat, 107
- PE Polyethylen, 105
- PES Photoelektronenspektroskopie, 25
- PMMA Poly(Methyl Methacrylat), 107
- POE Polyoxyethylen, 107
- PP Polypropylen, 105
- PSDOS Projected Surface Density of States, 31
- PVA Polyvinyl-Alkohol, 105
- QMS Quadrupol Massenspektrometer, 11
- REM Raster-Elektronen-Mikroskop, 146
- RT Resonant Transfer, 32
- SDOS Surface Density of States, 30
- SEV Sekundärelektronenvervielfacher, 11
- STM Scanning Tunneling Microscopy, 39
- TDS Thermische Desorptions-Spektroskopie, 37
- TOF Time-of-Flight; Flugzeittrennung, 7
- TPD Temperatur-programmierte Desorption, 37
- TPR Temperature-programmed Reduction, 38
- TPRS Temperature-programmed Reaction Spectroscopy, 38
- UHV Ultrahochvakuum, 5
- UPS Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, 30
- VOC Volatile Organic Compounds, 4
- VOC flüchtige organische Verbindungen, *engl.* ‘volatile organic compounds’, 46
- XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy, 27

Kapitel 1.

Einleitung

Die Behandlung und Funktionalisierung von Holzoberflächen ist ein Themengebiet, das in den letzten Jahren noch wesentlich an Relevanz gewonnen hat. Dafür verantwortlich sind verschiedene Gründe. Durch einen Wandel der gesellschaftlichen Moral mit einem gestiegenen Umweltbewusstsein und einer wachsenden Anzahl der Einsatzgebiete von Holz als Werkstoff und Resource ist der Holzpreis in den letzten Jahren deutlich gestiegen [Oes11] und setzt diesen Trend aktuell weiter fort [Mel12]. In der aktuellen Literatur werden verschiedenste Möglichkeiten für effizientere, aber auch nachhaltigere Prozesse im Zusammenhang mit der Holzverarbeitung präsentiert. Es sind dabei unter anderem etliche neue Materialien in der Diskussion [MFC⁺12]. Altbekannte Methoden werden mit neuer Richtung weiter verbessert, wie die thermische Behandlung [CSB12] oder die chemische Anbindung [NK09]. Darüber hinaus sind aber auch unkonventionelle Ansätze zu finden, so zum Beispiel der Einsatz von Nanostrukturierung [DRH11].

Ein wesentlicher Grund für die immer intensivere Forschung speziell auf dem Gebiet des Holzschutzes ist dabei sicherlich in den schärferen Umweltschutzverordnungen zu suchen. Nach der deutschen Teerölverordnung vom 27. Mai 1991 regelt seit dem Jahr 2002 die Chemikalien-Verbotsverordnung den Einsatz von Schutzmitteln. Der Einsatz von Karbolineum (Steinkohleteeröl) beispielsweise ist aktuell auf dem gesamten Gebiet der Europäischen Union verboten¹, die Kesseldruckimprägnierung mit den chromatierten Salzen Kupferarsenat („CCA“) oder Kupferborat („CCB“) ist in der Verwendung zumindest in Deutschland stark reglementiert². Unzählige weitere verbotene Stoffe trügen dabei nicht über die Tatsache hinweg, dass gerade den Schutzeigenschaften des Karbolineums kein weiteres Holzschutzmittel auch nur annähernd gleichwertig wäre. So gibt es aktuell kein in Deutschland gestattetes Holzschutzmittel, das einen dauerhaften Schutz nach Gebrauchsklasse 4³ bietet.

Die Entwicklungen auf diesem Gebiet beschränken sich aber nicht allein darauf, die Effizienz von Holzschutzmitteln weiter zu steigern. Wesentliche Forschungsinhalte umfassen darüber hinaus die Entwicklung umweltschonender und nachhaltiger Methoden, sowie

¹vgl. Abschnitt 17 des Anhangs zu §1 der ChemVerbotsV

²vgl. Abschnitt 10 des Anhangs zu §1 der ChemVerbotsV

³Holz in dauerndem Erdkontakt oder ständiger starker Befeuchtung, dies erfordert einen Schutz gegen Insekten und Pilze einschließlich Moderfäule, sowie gegen eine Auswaschung des Holzschutzmittels (vgl. DIN EN 335).

die Verminderung der Produktionskosten von Holzprodukten. Die Plasmabehandlung von Holzoberflächen ist dabei ein vielversprechendes Verfahren, das diese drei Aspekte in sich vereint. Die Beeinflussung der chemischen Struktur von Holzoberflächen mittels oxidierender oder reduzierender Plasmen kann so beispielsweise dazu eingesetzt werden, um die Oberflächenenergie von Hölzern zu verändern. Auf diese Weise lassen sich stark hydrophile bzw. hydrophobe Oberflächen erzeugen [Kla09, KVMF10, Kla05] und eine wesentlich effektivere Benetzung mit Leimen erreichen als beispielsweise durch das bisher übliche Anschleifen der Holzoberflächen [WAH⁺09]. Dieses Verfahren ist dabei nicht nur zeitsparend, sondern erzeugt auch einen ausbleibenden Materialabtrag. Da sich die Oberflächenenergie behandelter Hölzer durch die Migration von Holzinhaltsstoffen zur Oberfläche nach einiger Zeit wieder zurück auf den ursprünglichen Wert zu bewegt, ist gerade die Hydrophobierung zu Holzschutzzwecken durch eine Beschichtung mit Siliziumdioxid beispielsweise aus einem Plasma unter Verwendung von Organosilan-Präkursoren (z.B. Hexamethyldisiloxan) besser geeignet [MM04, DTR⁺99], wobei die hydrophoben Eigenschaften im Wesentlichen wohl aus der Strukturierung der Schicht und den darin verbliebenen Resten der Präkursoren resultieren.

Ein typischer Holzschutz umfasst abhängig von der Gebrauchsklasse den Schutz vor Witterung und biologischen Einflüssen. Die biologischen Einflüsse bestehen dabei im Wesentlichen aus Pilzen, Insekten und Bakterien. Die Witterung dagegen schädigt das Holz durch Feuchtigkeit, UV-Strahlung, chemische Zersetzung und Temperatureinflüsse. Der wesentlichste Faktor dabei ist sicherlich die Feuchtigkeit, da diese auch maßgeblich die Ausbreitung von Pilzen und Bakterien beeinflusst. Für einen effektiveren Schutz vor biologischen Angriffen bietet sich dann allerdings die Kombination einer hydrophoben Beschichtung mit weiteren Funktionalisierungen an. Als antibakterielle und fungizide Beschichtung sind dabei Silber-Nanopartikel gut geeignet [LHC⁺06, ISV⁺10, ESAAAO11]. Aufgrund der hervorragenden mikrobiozidalen Eigenschaften wird Silber außer im Holzschutz [Sch93b, SAB88] ebenfalls zur Wasserreinigung [DE97, SAA⁺87, Sch87, Sch69], in Membranen und Filtern [Sch93a, SAAC82, Sch93a], in Kosmetika [SAB91], in Kleidung [Sch91], zur Behandlung von Wundinfektionen [LD64, Lan04, FM74, BJWP04, WvdM74], sowie gegen die Kontamination von Kühlschränken [KCK⁺08], Lebensmittelverpackungen [IK11, RM06] und Krankenhauseinrichtungen [BLYS03, AAPM13] eingesetzt. Hierbei wird das Silber entweder als Metall in der Form von Schichten, Partikeln oder Clustern [LD64, Lan02, Lan04, KCK⁺08, AAPM13, SAA⁺87, SAB88, Sch90, Sch91] oder aber als Silberionen in verschiedensten Verbindungen [RB74, CWR73, IK11, BLYS03, BJWP04, WvdM74, Sch93a, Sch93b, Sch69, SAAC82, SAB91, Sch87] aufgebracht. Dies hat geschichtlich eine lange Tradition, denn schon die Phönizier benutzten zur Wasserlagerung bewusst Flaschen und Gefäße, welche zumindest von der Innenseite mit Silber beschichtet waren [Srd09].

Der Mechanismus der mikrobiozidalen Wirkung des Silbers beruht auf dem Eindringen des Silbers in die Zelle, indem es als Silberion von Transmembranproteinen transportiert wird [SO95]. Antimikrobielle Eigenschaften zeigt Silber zwar ausschließlich in ionisierter Form [LHC⁺07], ein Kontakt mit Wasser allein bewirkt aber schon die Freisetzung von

Silberionen aus metallischen Silber [RM06]. Die mikrobiozidale Wirkung entfaltet sich nach dem Eindringen in die Zelle dann gleichzeitig auf drei Arten:

- **Sterilisation** der Zelle durch Verklumpen der DNA infolge der Anlagerung von Silberionen [FM74, WD69],
- **Ersticken** der Zelle durch Unterbinden des Stofftransports durch die Zellmembran infolge einer Bildung stabiler S-Ag-Bindungen sowie infolge einer Bildung von Disulfidbindungen durch katalytische Oxidation der Enzyme in Anwesenheit von Silber [KWK⁺00, DE97] und
- **Verhungern** der Zelle durch Unterbrechen des Zellstoffwechsels infolge einer Unterbindung der Bildung von Proteinen nach der Anlagerung von Silber an die Untereinheit „30S“ des Ribosomenkomplexes [YHK05].

Analog zu den oben beschriebenen, verschiedenen Wechselwirkungen der Silberionen innerhalb von Zellen, finden sich für das Adsorptionsverhalten atmosphärischer Gase auf metallischen Silberoberflächen Fälle von Physisorption, unterschiedlich starker Chemisorption und katalytischen Reaktionen. So findet sich allein für molekularen Sauerstoff, dass dieser an der Oberfläche metallischen Silbers sowohl Superoxo-Spezies (O_2^-), als auch Peroxo-Spezies (O_2^{2-}) bildet [PR87]. Fernerhin finden für Sauerstoff aus der Gasphase nicht nur Physisorption und Chemisorption an der Oberfläche des Silbersubstrats statt, sondern der Sauerstoff wird bei Raumtemperatur ebenfalls ins Volumen des Festkörpers absorbiert [Woo71]. Wassermoleküle hingegen adsorbiert auf metallischen Silberoberflächen bei Raumtemperatur nur im Fall einer vorhergehenden Sauerstoffbedeckung der Oberfläche [SMS81]. Dabei finden sowohl eine Adsorption per Wasserstoffbrückenbindung, als auch eine dissoziative Bildung von OH-Gruppen statt [SMS81]. Kohlendioxid physisorbiert ebenfalls nur auf O_2 -vorbedeckten Ag-Oberflächen [Cza66]. Eine Bildung von Sauerstoff-Peroxo-Spezies findet nicht nur beim Sauerstoff, sondern ebenfalls bei der dissoziativen Adsorption von N_2O statt [JMS72]. Ein anschließendes Sauerstoffangebot führt dann zur Bildung von adsorbierten Sauerstoff-Superoxo-Spezies, beide adsorbierte Sauerstoffspezies führen dann zur katalytischen Oxidation organischer Moleküle wie z.B. Ethylen [JMS72]. Der Kontakt von Silberoberflächen mit HCl führt bei Raumtemperatur zunächst zu einer Physisorption, erst bei Temperaturen oberhalb von 30°C findet eine Bildung von Silberchlorid statt [DS72].

Beim weitergehenden Holzschutz bieten sich als Mittel gegen die Schädigung durch UV-Strahlung unter anderem Titandioxidpartikel an [GZVV11], die dazu im optimalen Fall einen Durchmesser im Bereich der Wellenlänge von UVA-Strahlung⁴ aufweisen sollten [PFG⁺00]. Weitere denkbare Alternativen wären Ceroxid und Zinkoxid [YJW⁺12]. In allen drei Fällen weisen die Partikel eine starke photokatalytische Aktivität auf. Dies führt zu zusätzlichen biozidalen Schutzwirkungen und bietet außerdem Potential zum Abbau gesundheitsgefährdender Stoffe wie Formaldehyd [FZL12, LXL⁺12, LLJ12, KSCSD12,

⁴UV-A Strahlung liegt im Bereich von etwa 315 nm bis 380 nm

TTP12]. Auf der anderen Seite kann es hierbei aber unter Umständen zu negativen wechselseitigen Einflüssen mit weiteren Funktionalisierungen kommen. Dem kann leicht vorgebeugt werden, indem man die Partikel in einer inerten Schutzhülle einkapselt. Bei der geschickten Wahl der Reihenfolge der Behandlungsschritte oder der Verfahren geschieht dies bereits implizit zum Beispiel durch eine Hydrophobierung der mit Partikeln belegten Holzoberfläche aus einem Silanplasma [DWWMF12].

Die Plasmabehandlung von Polymeren geschieht in den meisten Fällen mittels Niederdruck-Plasmen [Kla09, CNK⁺93, FBB91, GCDS94, Lis89, MR08]. Da dies aber kostenintensiv ist und gerade für Holzwerkstücke durch den hohen Gehalt an Wasser und flüchtigen organischen Verbindungen („volatile organic compounds“, VOC) hohe Pumpzeiten erfordert, sind hier Atmosphärendruckplasmen geeigneter. Gerade die großflächige, gleichmäßige, kalte dielektrisch behinderte Entladung („dielectric barrier discharge“, DBD) ist für Holzoberflächen hervorragend geeignet.

Die vorliegende Arbeit legt eine Grundlage für einen gezielten und effektiven Einsatz dieser genannten Methoden zur Modifikation von Holzoberflächen. Da die Anwendung als Holzschutz unter Nutzung der mikrobiozidalen Eigenschaften des Silbers eine Erzeugung von Silberionen bei Kontakt mit Feuchtigkeit zwingend erfordert, soll eine starke Wechselwirkung des Silbers durch stabile Chemisorption oder Komplexbildung an den auf der Holzoberfläche vorhandenen organischen Gruppen ausgeschlossen werden. Desweiteren können sich mögliche katalytische Reaktionen von in der Holzoberfläche vorhandenen Molekülen mit typischen Luftbestandteilen in Anwesenheit der Silberbeschichtung schädlich auf die Stabilität solcher Beschichtungen auswirken. Die in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen beinhalten daher die separate Präparation aller wesentlichen Bestandteile typischer Holzoberflächen, die Adsorption von Silber auf den einzelnen Bestandteilen und auf realen Holzproben, sowie jeweils ein anschließendes Angebot atmosphärischer Gase. Da für die spätere Anwendung eine Silberabscheidung aus einer Plasmaentladung angestrebt ist, wird zusätzlich der Einfluss einer vorhergehenden Plasmabehandlung auf die Silberadsorption für diese Holzbestandteile untersucht. Mit Hilfe oberflächenempfindlicher mikroskopischer (vgl. Abschnitt 3.6) und spektroskopischer Methoden (vgl. Abschnitt 3.2) wurden so anhand dieser Probensysteme die grundlegende Wechselwirkung von Silber mit Holzoberflächen und deren Bestandteilen untersucht. Dadurch werden mögliche Schwierigkeiten bei der Umsetzung von Silberbeschichtungen für die Anwendung aufgedeckt. So könnten sich beispielsweise an einigen Bestandteilen derart stabile Komplexe oder Verbindungen bilden, dass die mikrobiozidale Wirkung der Schicht in Frage gestellt wäre oder es könnte die Stabilität der Beschichtung durch katalytische Reaktionen gefährdet sein. Derartige Probleme können dann bei der Implementierung der Silberbeschichtung von Holzoberflächen für die reale Anwendung aus Plasmen heraus umgangen werden, indem das Verfahren entsprechend so angepasst wird, dass die gefundenen Probleme zielgerichtet umgangen werden. Im weiteren Verlauf des Projekts werden die Untersuchungen auf weitere Metalle, zunächst dabei auf Titan erweitert.

Kapitel 2.

Experimentelle Aufbauten

Die durchgeführten Untersuchungen zur Wechselwirkung von Silber mit Holz und seinen Bestandteilen umfassen einerseits verschiedene Verfahren der Elektronenspektroskopie, welche ausschließlich im Vakuum durchgeführt werden können. Dies ist trotz der hygroskopischen Eigenschaften auch für Holz möglich, wie Klarhöfer bereits zeigen konnte [Kla09]. Die Präparation des Holzes und seiner makromolekularen Bestandteile geschah außerhalb der Vakuumkammer, wohingegen die Präparation der Schichten kleinerer organischer Moleküle ebenso wie alle folgenden Präparationsschritte innerhalb der Ultrahochvakuum-(UHV)-Apparatur durchgeführt wurden. Die mikroskopischen Messungen andererseits fanden an einem separaten Rasterkraftmikroskop unter Atmosphäre statt. Die verwendeten experimentellen Aufbauten zur Probenpräparation und -charakterisierung sollen im folgenden vorgestellt werden.

2.1. Spektroskopie-Apparatur Labor 422

Der Aufbau der Hauptkammer für die Spektroskopie-Anlage Labor 422 ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Für den Transfer von Proben ist eine zweite, kleinere Vakuumkammer mit der Hauptkammer verbunden. Außerdem sind einige Anbauteile an dieser Kammer montiert, um Präparationsschritte bei Drücken von bis zu 1000 mbar durchführen zu können (siehe Unterabschnitt 2.1.10). An der Hauptkammer befinden sich für weitere Probenpräparation ein Metallverdampfer (links im Bild, s.a. Unterabschnitt 2.1.8), eine Ionenkanone zum Sputter-Ätzen (rechts im Bild, s.a. Unterabschnitt 2.1.7) und ein Gaseinlasssystem (unterhalb der Sputtergun, nicht im Bild, s.a. Unterabschnitt 2.1.9). Bei allen elektronenspektroskopischen Messungen wird der Halbkugelanalysator (oben im Bild, s.a. Unterabschnitt 2.1.4) zur Messwerterfassung genutzt. Für die Anregung sind Quellen für hochenergetische Elektronen (links im Bild, Beschriftung „AES“), charakteristische Röntgenstrahlung (rechts im Bild, Beschriftung „XPS“, s.a. Unterabschnitt 2.1.3) und ultraviolette Strahlung (links oben im Bild, Beschriftung „HeI/II-Quelle“, s.a. Unterabschnitt 2.1.2) vorhanden. Außerdem ist ein Aufbau vorhanden, der gleichzeitig metastabile Edelgasatome und ultraviolette Photonen produziert (rechts oben im Bild, Beschriftung „MIES/UPS Quelle“, s.a. Unterabschnitt 2.1.1).

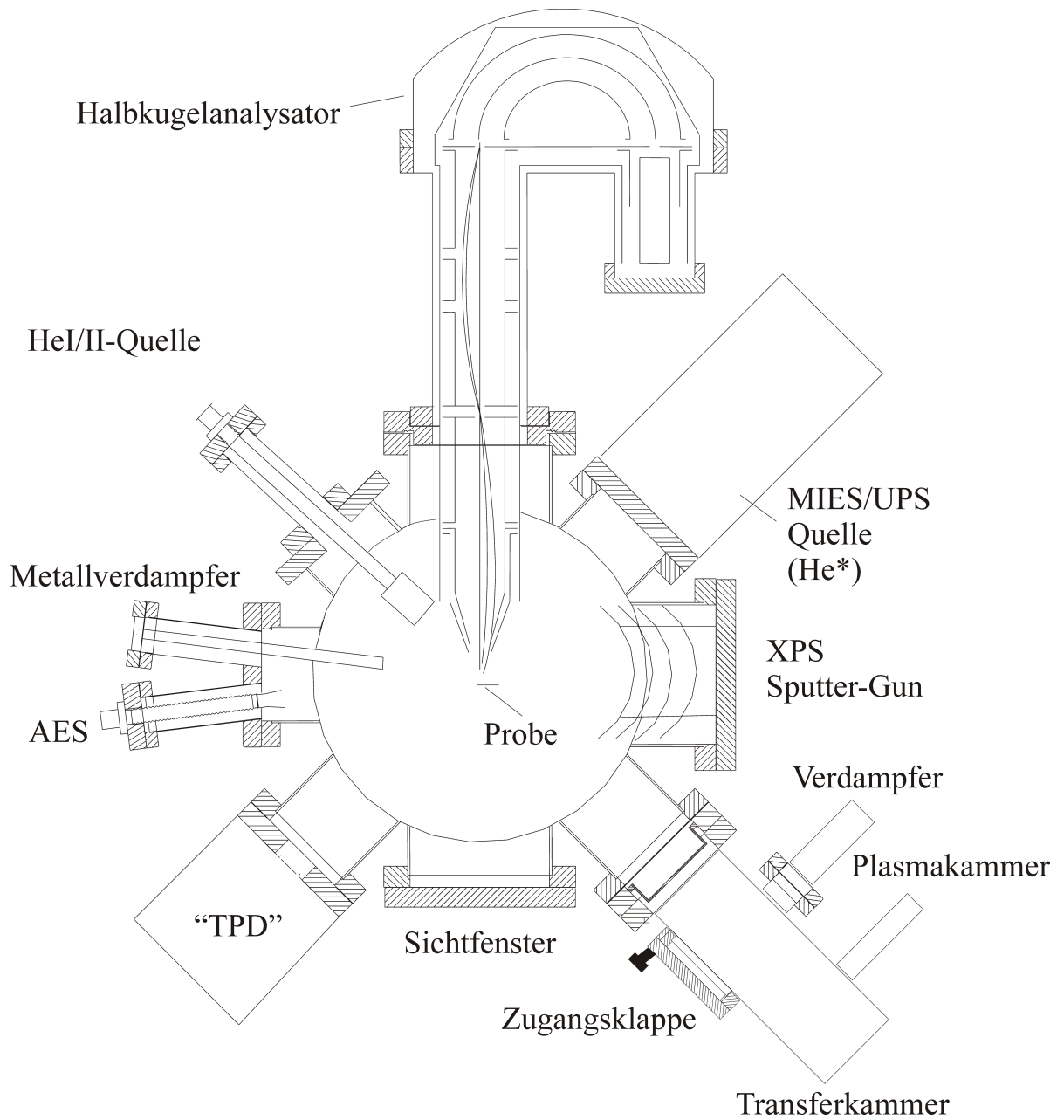


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau der Hauptkammer an Labor 422 [Kla09]

2.1.1. MIES-Quelle

Die MIES-Quelle ist eine Konstruktion der Arbeitsgruppe [Str00], welche in einem mehrstufig bepumpten System mittels zweier Gasentladungen metastabile Heliumatome sowie ultraviolettes Licht (HeI - Linie, 21,2 eV) erzeugt. Gleichzeitig entstandene Helium-Ionen werden im Anschluss durch einen Kondensator abgelenkt. Die Trennung der metastabilen Atome von den Photonen geschieht mittels Flugzeittrennung (TOF, *engl.* Time-of-Flight), hier durch ein motorbetriebenes Rad mit ausgestanzten Fenstern, den sogenannten „Chopper“. Auf diese Art können die Spektroskopie-Methoden UPS und MIES gleichzeitig an einer Probe durchgeführt werden.

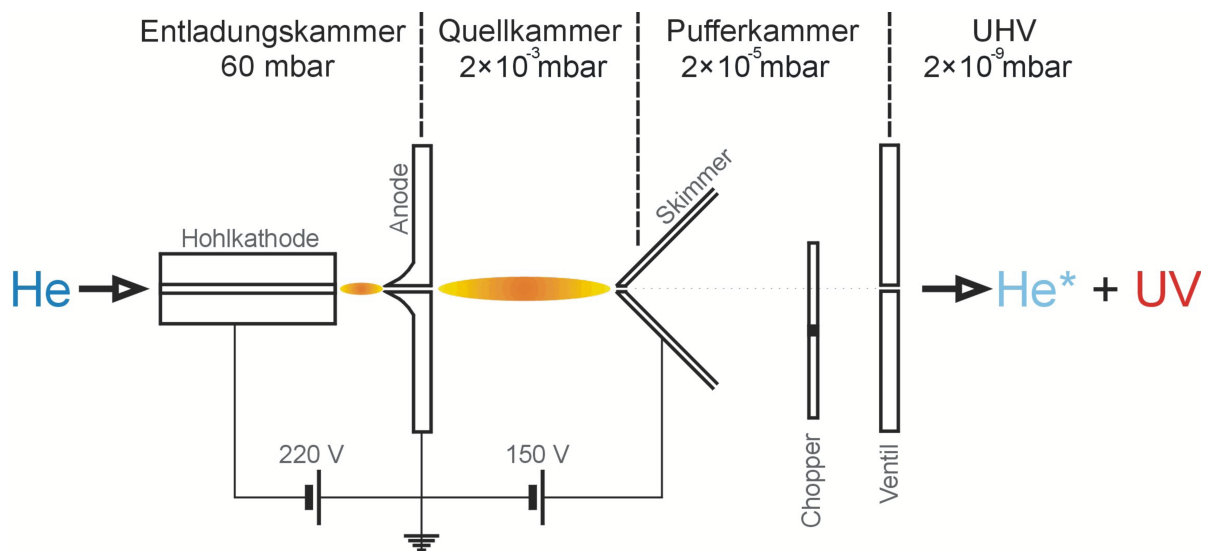
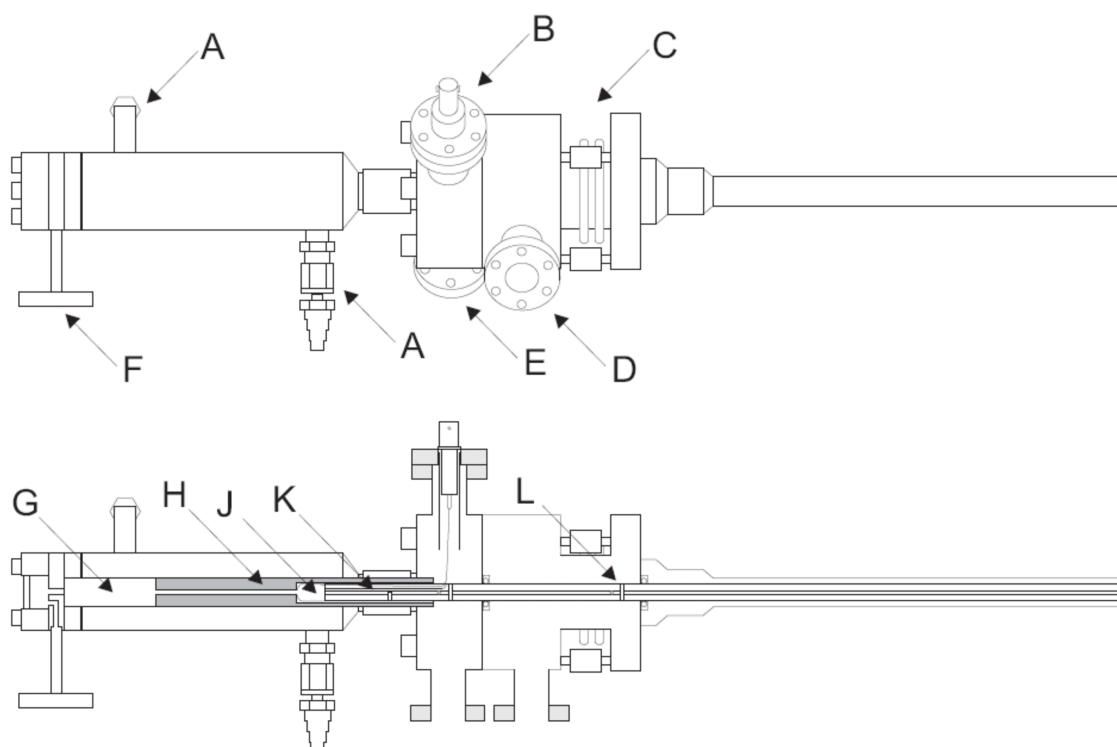


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau der MIES-Quelle [Sch07]

2.1.2. UPS(HeII)-Quelle

Für UPS-Messungen (vgl. Unterabschnitt 3.2.2) mit der HeII - Linie (40,8 eV) wurde eine VUV-Entladungslampe der Firma Omicron vom Typ HIS13 verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Im Betrieb wird die Gasentladung bei einem Arbeitsdruck von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar Helium auf eine Stromstärke von 150 mA geregelt. Es entstehen in der Gasentladung Photonen der HeII - Linie mit etwa 20 % der Intensität der HeI - Linie [Höf02]. Dadurch kann nur ein Bereich von 19,6 eV des HeII - Spektrums ausgewertet werden. Dies stellt gegenüber reinen HeI - Spektren aber einen wesentlichen Vorteil dar, da dort vorhandene Sekundärelektronenpeak wesentliche Bereiche des Spektrums überlagert und die dort vorhandenen Informationen damit unzugänglich macht. Außerdem ist diese Messmethode im Allgemeinen oberflächenempfindlicher, da Elektronen bei 40,8 eV eine mittlere freie Weglänge (IMFP, *engl.* intermediate mean free path)



- | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| (A) Anschluss für Wasserkühlung | (G) Kathodenraum |
| (B) Hochspannungsanschluss | (H) Entladungskapillare (Keramik) |
| (C) Nivellierflansch | (J) Anode (Cu-Co-Be) |
| (D) Anschluss zweite Pumpstufe | (K) Lichtkapillare (Pyrex) |
| (E) Anschluss erste Pumpstufe | (L) Pumpbohrungen |
| (F) Gaszuleitung | |

Abbildung 2.3.: Schematischer Aufbau der VUV-Entladungslampe Omicron HIS13 [Bah07]

von 1,7 Monolagen aufweisen gegenüber 2,2 Monolagen bei HeI mit 21,2 eV [EK85]. Die wesentlich größere Intensität dieser UV-Quelle gegenüber der Gesamtintensität der MIES-Quelle sorgt aber für eine stärkere Aufladung, sodass die damit einhergehende Entvölkerung bei isolierenden Proben einen stärkeren Einfluss auf den Informationsgehalt hat.

2.1.3. Röntgenquelle

Die bei den XPS-Messungen verwendete Röntgenquelle der Firma Fisons vom Typ XR3E2-324 besitzt eine Doppel-Anode, sodass im Betrieb zwischen zwei Anregungsenergien gewählt werden kann. In unserem Fall liegen die verwendeten Linien bei 1253,6 eV

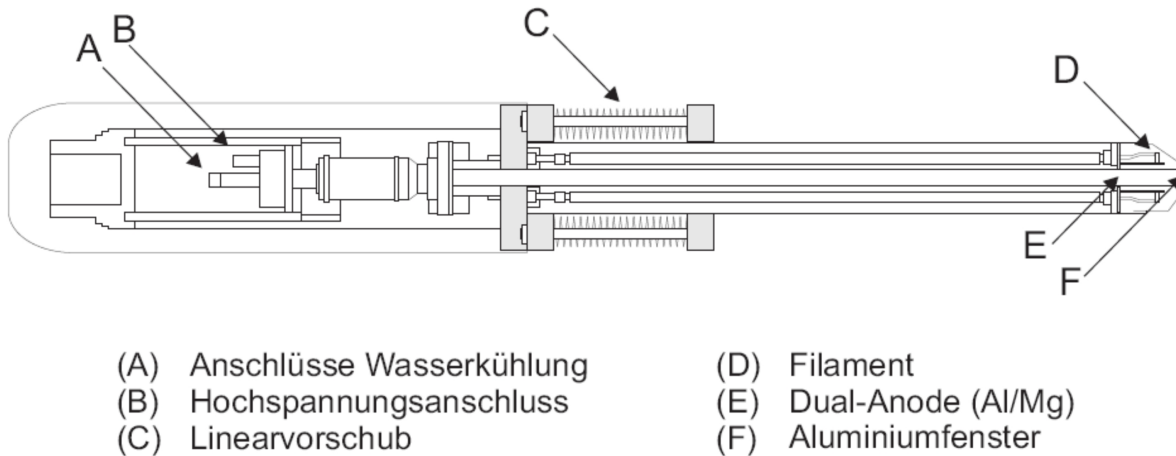


Abbildung 2.4.: Schematischer Aufbau der Röntgenquelle Fisons XR3E2-324

für die Magnesium K_α - und 1486,6 eV für die Aluminium K_α - Linie. Die Betriebsparameter betragen 14 kV Hochspannung bei einem Entladungsstrom von 20 mA. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt.

Im Betrieb fällt die Röntgenstrahlung unter etwa 80° zur Probennormalen ein. Der Analysator befindet sich in der gleichen Ebene unter 90° zur Einfallsrichtung der Röntgenstrahlung.

2.1.4. Halbkugelanalysator

Als energieselektiver Detektor bei allen elektronenspektroskopischen Methoden wird ein Halbkugelanalysator (HKA) der Firma Leybold vom Typ EA10/100 in Kombination mit einem Sekundärelektronenvervielfacher mit offenen Dynoden verwendet. Der schematische Aufbau des Halbkugelanalysators ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Der HKA lässt dabei nach [EK85] nur Elektronen der Energie E_0 passieren, welche bei einer am Kugelkondensator angelegten Spannung U die Gleichung 2.1 bzgl. der Radien R_1 , R_2 des Kugelkondensators erfüllen [GvdW79].

$$eU = E_0 \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right). \quad (2.1)$$

Die Auflösung des HKA beträgt dann laut Herstellerangaben [Pol74].

$$\frac{\Delta E}{E_0} = 0,015. \quad (2.2)$$

Die Messungen werden dabei im „Fixed Analyser Transmission“ - Modus durchgeführt, bei dem die Passenergie E_0 des HKA konstant gehalten und stattdessen der Retar-

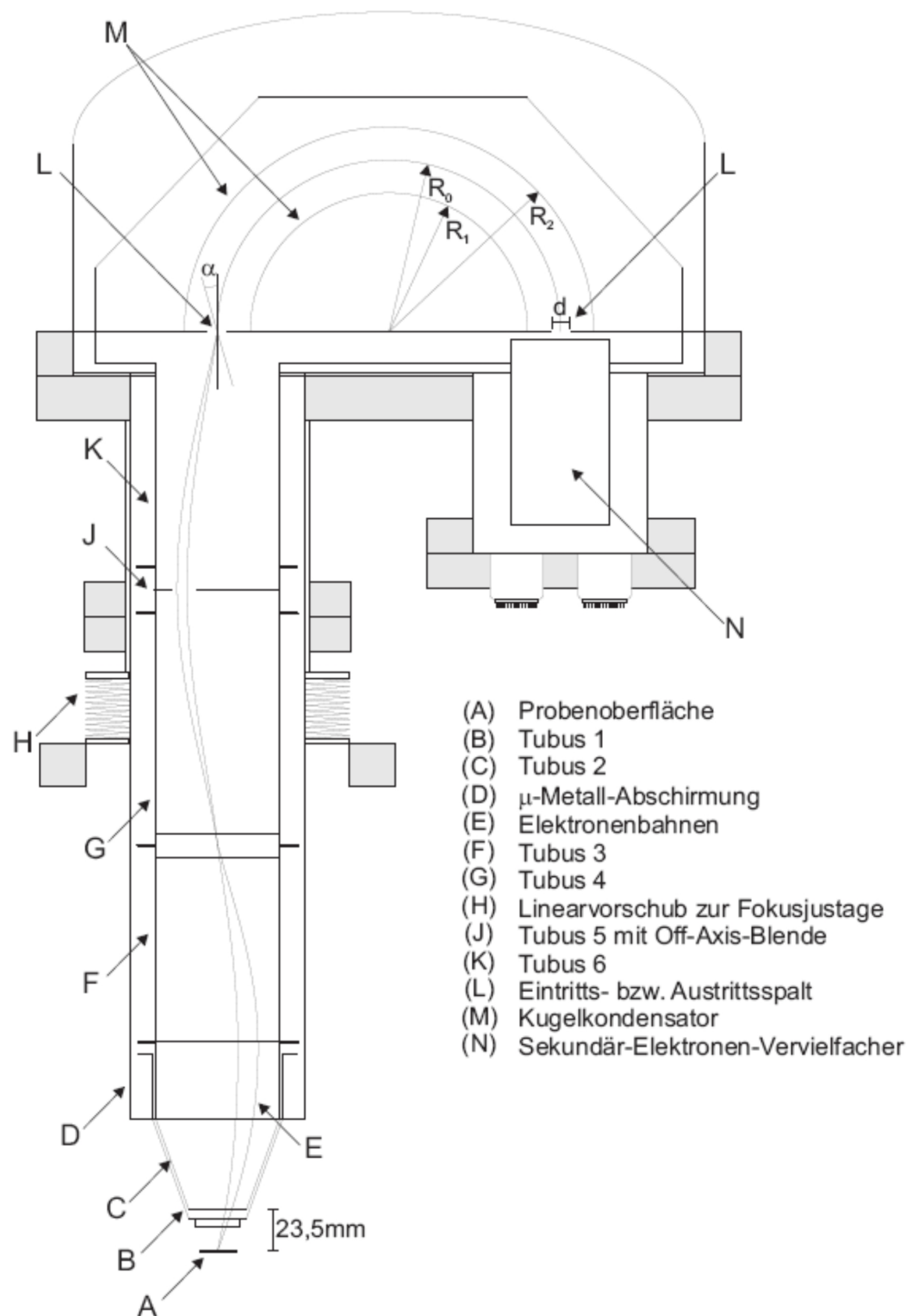


Abbildung 2.5.: Schematischer Aufbau des Halbkugelanalysators Leybold EA10 [Bah07]

dierungsfaktor des Eingangssystems $R = \frac{E_{\text{kin}}}{E_0}$ angepasst wird. Die für die verschiedenen Messmethoden verwendeten Passenergien und zugehörigen Auflösungsvermögen des Analysators nach Gleichung 2.1 sind in Tabelle 2.1 aufgetragen.

Tabelle 2.1.: Verwendete Passenergien und Auflösungsvermögen des HKA

MIES / UPS:	$E_0 = 20 \text{ eV}$	$\Delta E = 300 \text{ meV}$
XPS-Übersichtspektren:	$E_0 = 80 \text{ eV}$	$\Delta E = 1, 2 \text{ eV}$
XPS-Detailspektren:	$E_0 = 40 \text{ eV}$	$\Delta E = 0, 6 \text{ eV}$

2.1.5. Quadrupol-Massenspektrometer

Zur Restgasanalyse wird ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) der Firma Balzers vom Typ QMG311 mit einem Analysator vom Typ QMA140 verwendet. Dieses Massenspektrometer bietet die Möglichkeit, den Partialdruck von Molekülen bis zu einer Atommasse von 300 u zu ermitteln. Durch den Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) können Partialdrücke von weniger als $1 \cdot 10^{-13}$ mbar nachgewiesen werden [Höf02].

2.1.6. TPD-System

Ein differenziell bepumptes QMS der Firma Pfeiffer vom Typ QMG422 wird für Desorptionsmessungen verwendet, wie beispielsweise in der Temperatur-programmierten Desorptions-Massenspektroskopie (TPD, Siehe Unterabschnitt 3.5.1). Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Blende mit der Eintrittsöffnung zum differenziell bepumpten QMS („TPD-Haube“ in Abbildung 2.6) kann mittels des kettengetriebenen Vorschubs bis auf etwa 1 mm vor die Probe gefahren werden, sodass ein größtmöglicher Anteil der desorbierenden Moleküle zum Massenspektrometer gelangt.

2.1.7. Sputter-Quelle

Die Ionenkanone der Firma PHI, Modell 04-191 ist wichtiger Bestandteil der Probenreinigung mittels Sputter-Reinigung. Abbildung 2.7 zeigt eine schematische Darstellung des Funktionsprinzips (oberer Teil der Abbildung) und den Aufbau (unterer Teil der Abbildung). Die Elektronen aus der Glühemission der Filamente werden auf die Anode beschleunigt und ionisieren auf diese Weise das Gas im Inneren der Ionenkanone. Ablenkplatten erlauben es, den Ionenstrahl auf der Probenmitte zu platzieren (siehe „Deflection Voltage“ in Abbildung 2.7), weitere Elektroden ermöglichen ein Fokussieren des Strahls auf den Probendurchmesser (siehe „Focus Voltage“ in Abbildung 2.7). Um ausreichend Gasatome für den Ionisierungsprozess zur Verfügung zu stellen wird während des Sputter-Ätzens die Anlage mit $5 \cdot 10^{-6}$ mbar Argon geflutet. Bei Anlegen einer

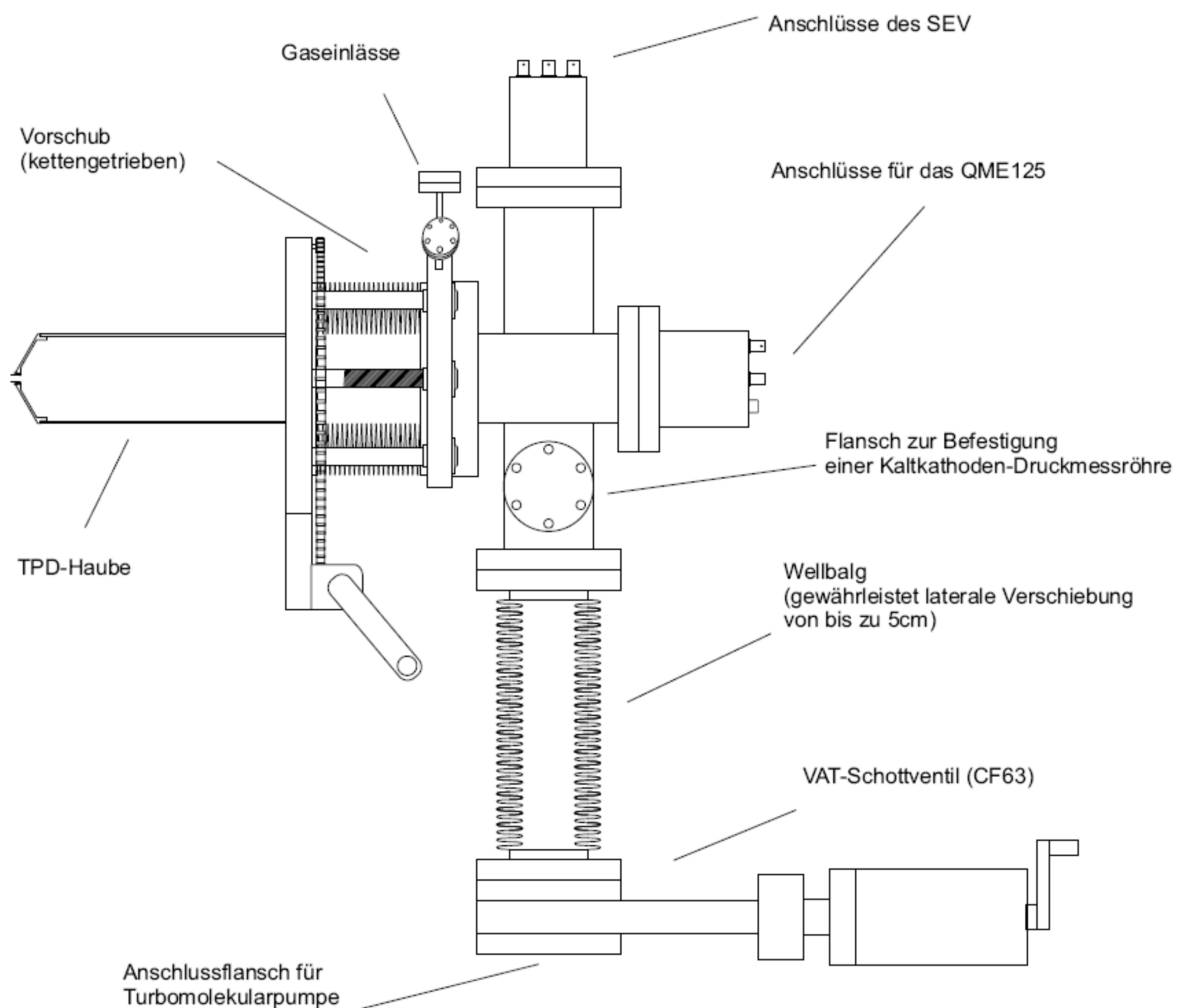


Abbildung 2.6.: Schematischer Aufbau des TPD-Systems [Höf02]

Hochspannung von 3,5 kV werden die in der Ionenkanone produzierten Argon-Ionen dann auf die Probenoberfläche beschleunigt und tragen auf diese Weise die Oberfläche schichtweise ab. Das kann zur Reinigung der Substrate verwendet werden, aber nach Sputtertiefen-Eichung auch zur gezielten Tiefenprofilanalyse. Für eine Tiefenprofilanalyse wird im Wechsel jeweils ein Spektrum mittels einer oberflächenempfindlichen Methode aufgenommen (zB. XPS oder AES, vgl. Unterabschnitt 3.2.1 bzw. Abschnitt 3.1) und anschließend eine definierte Schicht von der Oberfläche mittels Sputtern abgetragen. Auf diese Weise erhält man den Verlauf der Zusammensetzung über der Tiefe in der Probe.

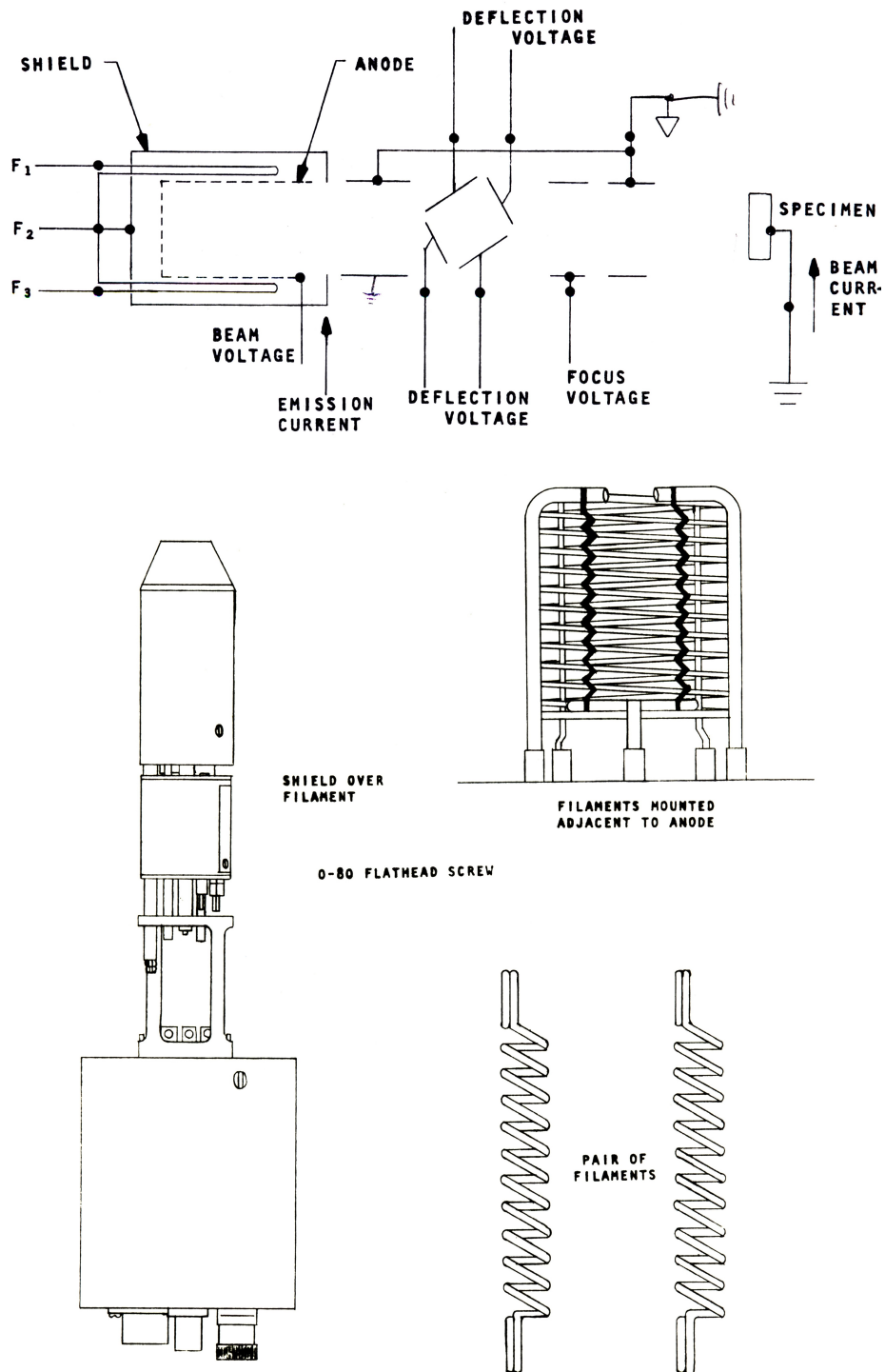


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung von Funktionsprinzip (oben) und Aufbau (unten) der Ionenkanone (© PHI)

2.1.8. Metallverdampfer

Zur Herstellung von Metall-Schichten im Vakuum wurde ein Elektronenstrahlverdampfer vom Typ EFM 3 der Firma Omicron verwendet. Dieser Elektronenstrahlverdampfer ist ausgelegt zum Betrieb mit Metallstäben vom Durchmesser 1 – 3 mm oder ersatzweise Tiegel, die mit dem zu verdampfenden Material befüllt sind. Der Verdampfer erzeugt einen Strahl, dessen Durchmesser etwa 10 mm auf der Probenoberfläche hat und dabei sehr homogen ist. Damit eignet sich dieser Aufbau beispielsweise sehr gut zur Molekularstrahl-Epitaxie („MBE“, *engl.* molecular beam epitaxy). Anlagenbedingt kann allerdings nicht gleichzeitig verdampft und gemessen werden, der Positionswechsel dazwischen dauert etwa 20 s. Das Verdampfen von Metallen aus einem solchen Aufbau

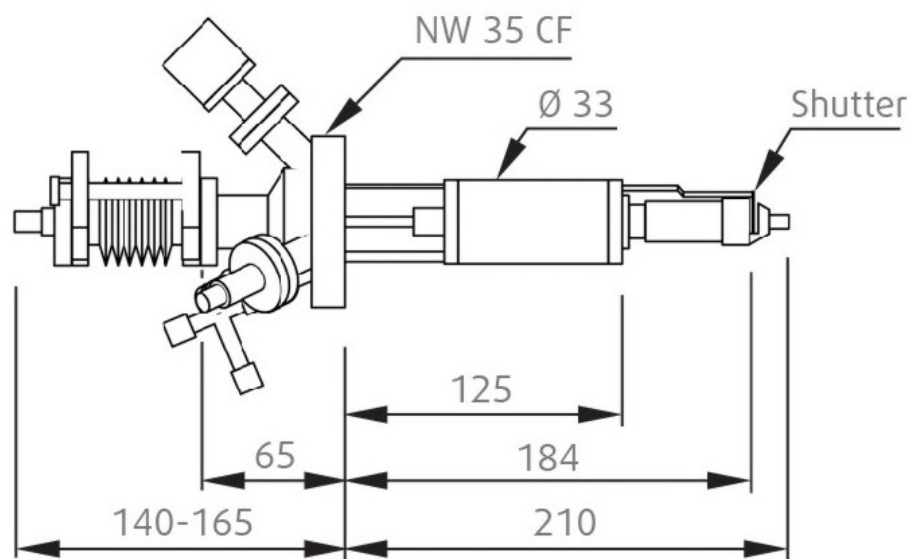


Abbildung 2.8.: Aufbau der Metallverdampfer (© Omicron)

führt bei einem signifikanten Anteil der verdampften Atome und Cluster zur Ionisation. Aus diesem Grund kann der Ionenstrom (Flux, von lat. „Fluss“) auf einer Sonde am Verampferausgang als Maß für die Verdampfungsrate benutzt werden. Typischerweise liegt der Flux bei Werten von bis zu $10 \mu\text{A}$. Ein Ionenbeschuss bei einer aufbaubedingten Beschleunigungsspannung von bis zu 1 kV mit einer entsprechenden Stromstärke würde analog zum Sputter-Ätzen während der Reinigung zumindest beim Beschichten empfindlicher Proben, z.B. Schichten organischer Moleküle, zu einer erheblichen Zerstörung führen. Die Blende in Form eines länglichen, dünnen Rohres am Ausgang des Verdampfers führt hier allerdings zu einer Defokussierung der ionisierten Spezies in die gesamte Kammer. In einem vergleichbaren Aufbau wurde während des Aufbringens einer Cobaltschicht beispielsweise ein Ionenstrom auf das zu beschichtende Substrat von nur 70 nA gemessen [KEH02]. Nichtsdestotrotz empfiehlt es sich, durch einen Vergleich der

Spektren von Proben vor und nach dem Beschichtungsvorgang eventuelle Schädigungen empfindlicher Substrate auszuschließen.

2.1.9. Gaseinlass

Das Gaseinlasssystem ist in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt. Es beinhaltet 2 separate Gasleitungen, aus denen über Feindosierventile (FD1,FD2) verschiedenste Gase eingelassen werden können. Dazu können über Swagelok™ - Ventile Gasflaschen, Reagenzgläser o.ä. angeschlossen werden. Hierbei ist Leitung 1 für trockene Gase bestimmt, exemplarisch sind hier Argon und Stickstoff an den beiden vorhandenen Anschlüssen bezeichnet. Leitung 2 ist speziell für Wasser o.ä. stark adsorbierende Stoffe bestimmt. Daneben existiert ein Bypass zur Schleuse (vgl. Unterabschnitt 2.1.10) und dem Verdampfer für organische Substanzen (vgl. Unterabschnitt 2.1.12), um beide bei Bedarf einzeln anpumpen oder mit gewünschten Gasen fluten zu können.

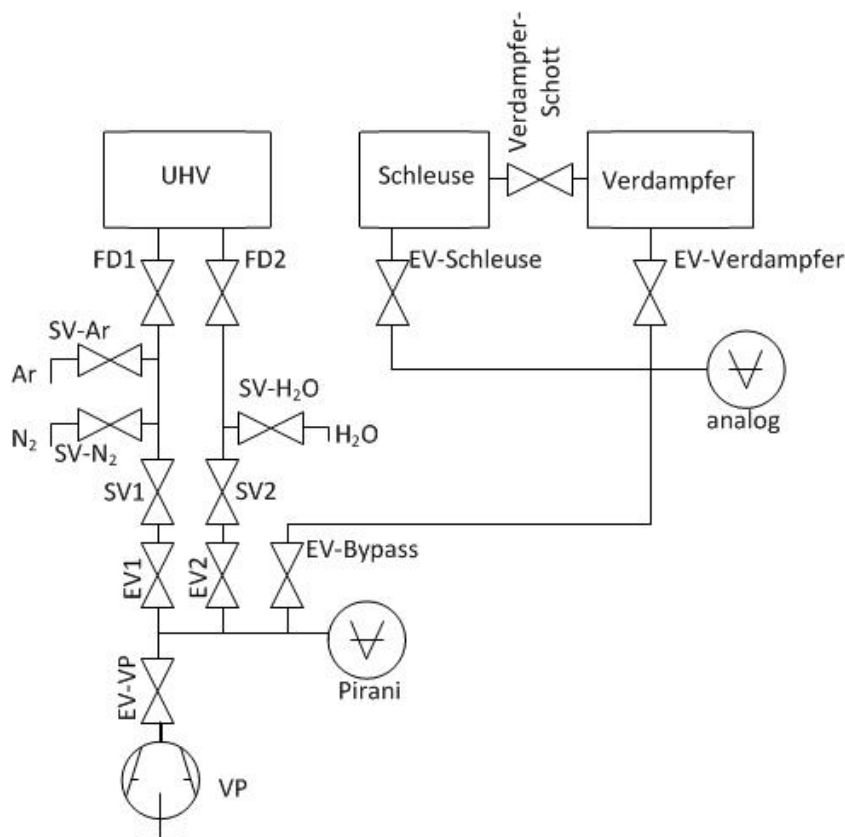


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung des Gaseinlasssystems [Bah07]

Die beiden Einlassleitungen und der Bypass sind über ein Kreuzstück mit einer Pirani-Druckmessröhre und einer Vorpumpe verbunden. Alle Zu- und Ableitungen können separat durch Eckventile abgeschottet werden, sodass alle Leitungen einzeln bepumpt werden

können, oder der Bypass aus einer der Einlassleitungen befüllt werden kann. Zu Reinigungszwecken sind beide Einlassleitungen bis 150°C ausheizbar gebaut. Die Vorpumpe ist mit Absorptionsfallen auf Basis von Zeolithen und Aktivkohle ausgestattet. Das Zeolithmaterial wird dabei bei Bedarf durch Heizen regeneriert, die Aktivkohle regelmäßig getauscht.

2.1.10. Schleuse

Eine separate Vakuumkammer ist mit der Hauptkammer zum Transfer von Proben und für Präparationsschritte bei Drücken von bis zu 1000 mbar verbunden. Abbildung 2.10 zeigt den schematischen Aufbau und die Positionen der Anbauteile. In Abbildung 2.11 sind Fotos des gesamten Aufbaus dargestellt. Für die Versuche im Zusammenhang mit dieser Arbeit sind eine Plasmaelektrode (grüne Rahmen in Abbildung 2.11; vgl. auch Unterabschnitt 2.1.11), ein Verdampfer für organische Materialien (roter Rahmen in Abbildung 2.11; vgl. Unterabschnitt 2.1.12) und eine Vorrichtung zum Einlass von Gasen (blauer Rahmen in Abbildung 2.11; vgl. Unterabschnitt 2.1.9) eingebaut. Außerdem

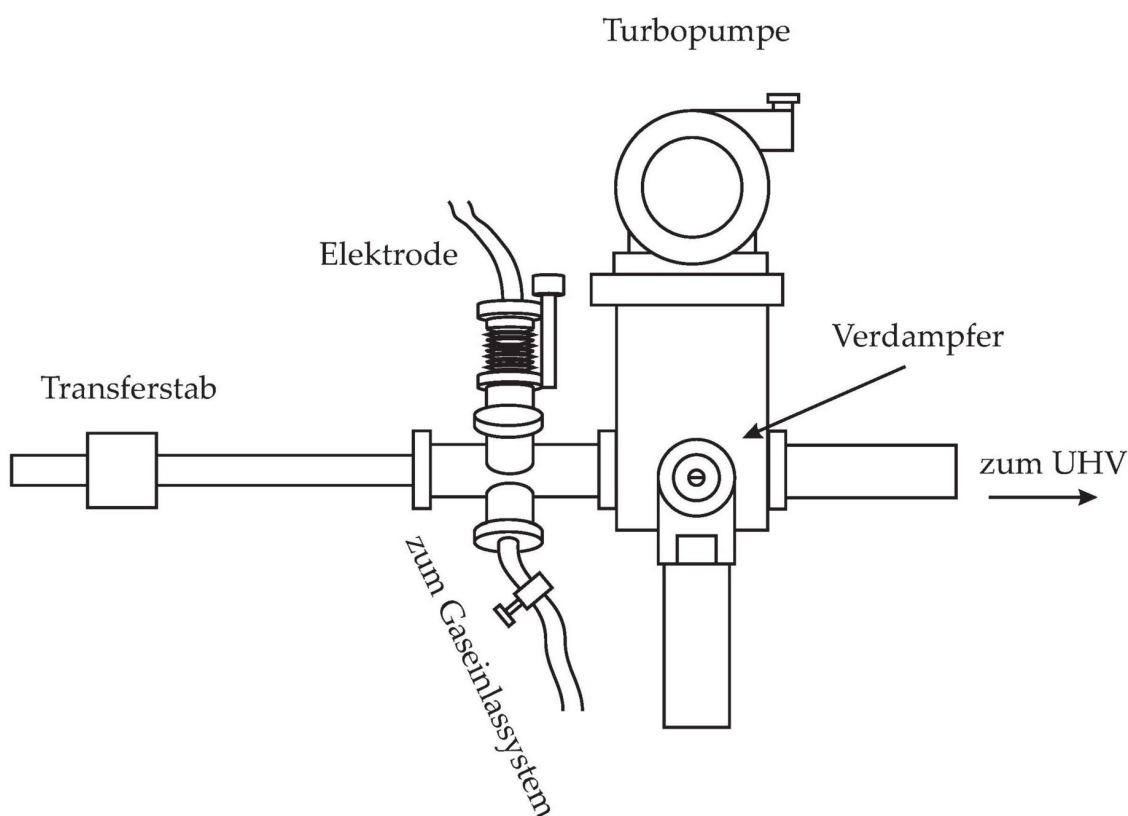


Abbildung 2.10.: Schematischer Aufbau und Fotos der Schleusen- und Präparationskammer [Kla09]

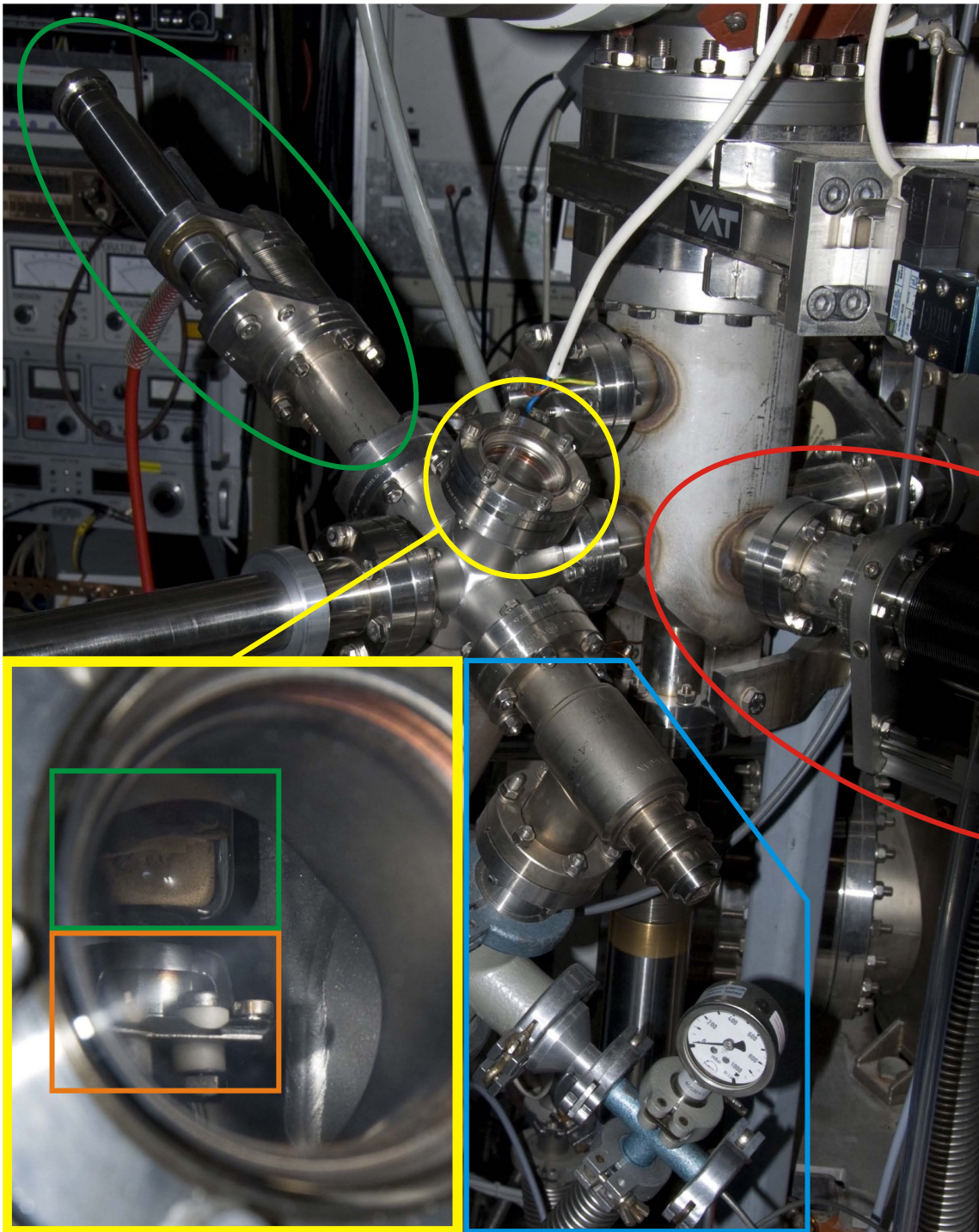


Abbildung 2.11.: Schematischer Aufbau und Fotos der Schleusen- und Präparationskammer [Kla09]

befindet sich in der Schleusenkammer ein Probenlager mit der Möglichkeit bis zu 4 Probenkartuschen aufzunehmen, dass auf einen vertikalen Vorschub montiert ist. Der gelbe, rechteckige Rahmen in Abbildung 2.11 zeigt den Blick durch ein Sichtfenster (gelber Kreis) und gibt den Blick auf die Plasmaelektrode (grünes Rechteck) frei, die an eine Probenkartusche (oranges Rechteck) angenähert ist.

2.1.11. Plasmaelektrode

Der Aufbau der Plasmaelektrode ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Die U-förmige Spitze des Glastubus ist mit Messingpulver gefüllt, und dient damit als dielektrisch geschirmte Hochspannungselektrode. Der Glastubus ist mit einem Glas-Metall-Übergang an einem Linearvorschub montiert, um die gewünschten Entladungsabstände einstellen zu können. Für die Plasmabehandlungen der im Verlauf der Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurde ein Entladungsabstand von etwa 1 mm eingestellt, wohingegen als Dielektrikum ein Quartzglas mit einer Dicke von 2,4 mm und einem Aussenradius von 9,5 mm verwendet wurde. Abbildung 2.13 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus Abbildung 2.12 als CAD Modell gezeichnet in SolidWorks (© Dassault Systèmes SolidWorks Corp.). Die Plasmaelektrode wird betrieben mittels einer Impulsspannungsquelle der Firma Ingenieurbüro Dr. Jürgen Klein.

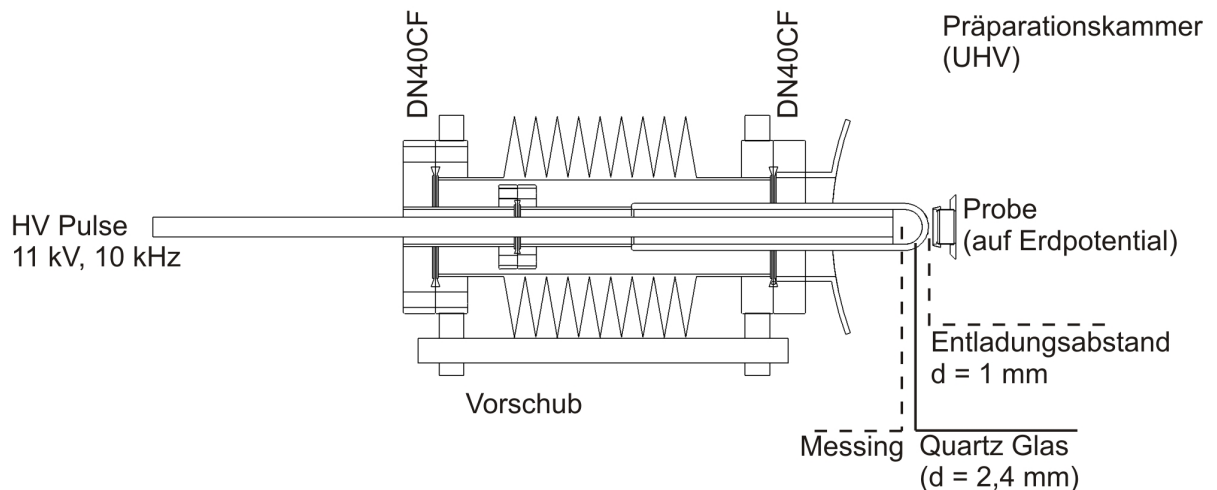


Abbildung 2.12.: Aufbau der Plasmaelektrode

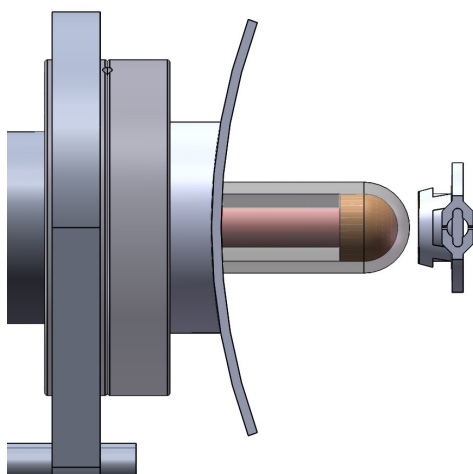


Abbildung 2.13.: Vergrößerter Ausschnitt zu Abbildung 2.12 als CAD Modell

2.1.12. Verdampfer für organische Substanzen

Ein Großteil der untersuchten organischen Systeme wurden direkt im Vakuum auf inerten Substraten präpariert. Dazu verwendet wurde ein Temperatur-gesteuerter Verdampfer für organische Materialien vom Typ Kentax TCE-BS, dargestellt in Abbildung 2.14. Das zu verdampfende Material wird dabei in Tiegel aus Quarzglas abgefüllt (vgl. Abbildung 2.15) in den Verdampfer gegeben. Eine Temperaturregelung ermöglicht es, die 4 verfügbaren Zellen bis auf 600°C zu heizen. Für die Temperaturregelung werden Thermoelemente vom Typ K aus der Kombination eines $\text{Ni}_{95}(\text{Al} + \text{Mn} + \text{Si})_5$ und eines $\text{Ni}_{90}\text{Cr}_{10}$ Drahtes bestehen. Diese Thermoelemente messen mit einer Genauigkeit von $\pm 1,5^\circ\text{C}$

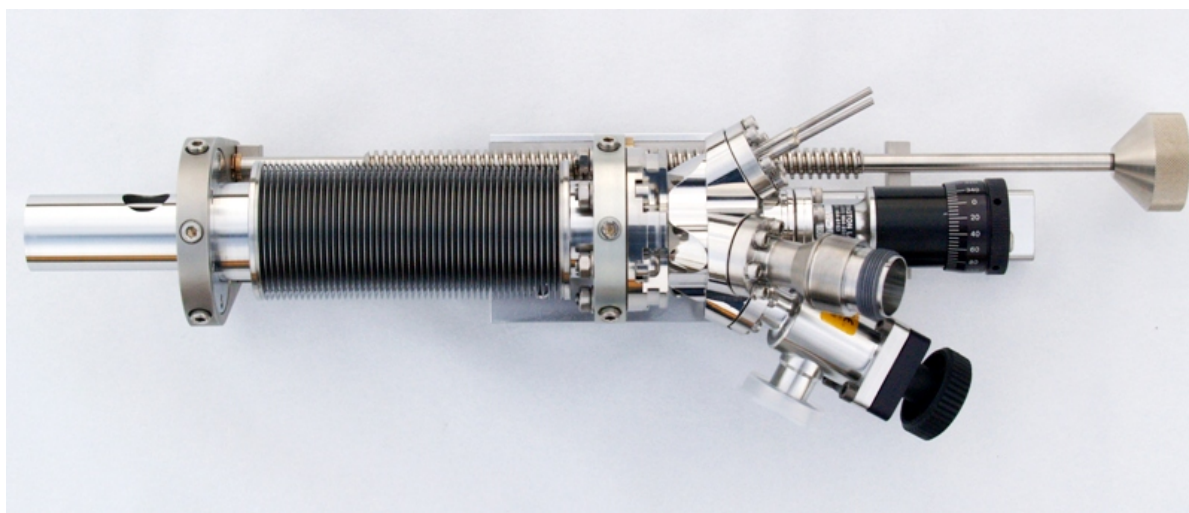


Abbildung 2.14.: Verdampfer für organische Materialien vom Typ Kentax TCE-BS



Abbildung 2.15.: Quarzglas-Tiegel für den Kentax Verdampfer

im Temperaturbereich von -40°C bis 375°C und einer Genauigkeit von $\pm 0,004 \cdot T$ im Temperaturbereich von 375°C bis 1000°C . Die Regelung reagiert allerdings aufgrund unterschiedlich großer Wärmekapazitäten und Wärmeleitfähigkeiten der zu verdampfenden Materialien unterschiedlich träge, sodass der temperaturabhängige Einfluss der Verdampferate auf die Temperatur zu Schwankungen im Bereich weniger Grad Celsius führen kann.

Bei Bedarf können zwei Zellen des Verdampfers gleichzeitig auf verschiedenen Temperaturen betrieben werden. Die verwendeten Temperaturen und Verdampfungszeiten der verschiedenen untersuchten Substanzen sind in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Um eine organische Schicht mit diesem Aufbau herstellen zu können, muss die verwendete Substanz bei Temperaturen von maximal 600°C eine ausreichende Sublimations- oder Verdampfungsrate aufweisen. Die auf diese Weise erzeugte Schicht kann natürlich nur dann in beliebiger Dicke in den UHV-Rezipienten überführt werden, wenn der Dampfdruck der verwendeten organischen Substanz bei Raumtemperatur gering genug ist. Sollte der Dampfdruck selbst bei Raumtemperatur noch größer als der Basisdruck des Rezipienten sein, so verbleiben in vielen Fällen aber trotzdem einige wenige Monolagen auf der Oberfläche, da sich bei der Physisorption die Wechselwirkung mit dem Substrat wesentlich von der Wechselwirkung zwischen den Molekülen in der Schicht unterscheiden kann. In diesen Fällen wird die Dicke der verbleibenden Schicht dann durch die Stärke und Reichweite dieser Wechselwirkung bestimmt.

Ein Beispiel hierfür ist Zimtalkohol, wie in Abschnitt 5.1 gezeigt wird. Der Dampfdruck von Zimtalkohol bei Raumtemperatur liegt bei etwa $0,01 \text{ mbar}$ [DSW⁺]. Nach dem Transfer in den UHV-Rezipienten verbleibt aber trotzdem eine Schicht mit einer Dicke von etwa $1,8 \text{ nm}$ auf einer Au(100)-Oberfläche zurück [Kla09]. Eine Polymerisation kann anhand der verwendeten spektroskopischen Methoden zwar nicht ausgeschlossen werden, kann aber phänomenologisch als unwahrscheinlich angenommen werden, da die Zimt-

koholschicht an atmosphärischer Luft bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden vollständig desorbiert. Im UHV hingegen bleibt die Zimtalkoholschicht über mehrere Tage stabil.

2.2. Rasterkraftmikroskop

Die mikroskopischen Messungen wurden alle an einem Rasterkraftmikroskop der Firma Veeco vom Typ Dimension 3100 SPM durchgeführt. Für die Messung wurden Cantilever der Firma Mikromasch vom Typ NSC15/AL BS aus Silizium mit rückseitiger Aluminiumbeschichtung verwendet. Diese Cantilever haben eine Resonanzfrequenz von etwa 325 kHz und eine Federkonstante im Bereich von 40 N/m. Die Bilder wurden bei einer Bildgröße von 512×512 Pixel mit einer Geschwindigkeit von einer Zeile pro Sekunde (Linescan-Frequency 1 Hz) aufgezeichnet. Für die Verarbeitung kam die Analysesoftware SPIP der Firma Image Metrology A/S zum Einsatz, wobei alle Rauheiten als RMS Werte nach ISO 4287/1 berechnet wurden.

Kapitel 3.

Messmethoden

Die Messmethoden, für welche die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Aufbauten verwendet wurden, werden im folgenden eingehend dargestellt. Zunächst wird dabei auf die Funktionweise der elektronenspektroskopischen Methoden und die dazugehörige quantitative Analyse eingegangen. Im Anschluss daran werden die Methoden zur Gasanalyse vorgestellt, welche zur Identifizierung möglicher Oberflächenreaktionen der silberbedeckten Oberflächen notwendig sind. Am Ende des Kapitels wird das Messprinzip der verwendeten Rasterkraftmikroskopie erläutert.

Einige Abschnitte dieses Kapitels sind dabei aus der Diplomarbeit [Dah10] übernommen.

3.1. Augerelektronenspektroskopie

Bei der Augerelektronenspektroskopie (AES) wird die Probe mit schnellen Elektronen beschossen, die eine Energie von einigen Kiloelektronenvolt haben. Diese können mit den Elektronen der Probe interagieren und so Löcher erzeugen. Die Atome der Probe relaxieren dann, indem die so entstandenen Löcher mit Elektronen aus höheren Schalen besetzt werden. Dies kann über zwei Prozesse geschehen:

1. Durch Emission eines Photons, dessen Energie Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe zulässt, dieses Verfahren nennt sich Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX).
2. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass sich die Exzessenergie auf ein weiteres Elektron des Atoms überträgt, welches dann emittiert wird.

Der zweite Prozess nennt sich Auger-Effekt, er ist in Abb. 3.1 schematisch für ein Loch in Schale K und beide beteiligte Elektronen in Schale L aufgezeichnet. Befand sich das Loch in Schale i , das Elektron, welches das Loch aufgefüllt hat in Schale j und das emittierte Elektron in Schale k des Atoms, so bezeichnen E_i , E_j und E_k die zugehörigen Orbitalenergien. Damit lässt sich die kinetische Energie des emittierten Elektrons mittels folgender Bilanz abschätzen (vgl. [EK85]):

$$E_{\text{kin}}(ijk) = E_i - E_j - E_k. \quad (3.1)$$

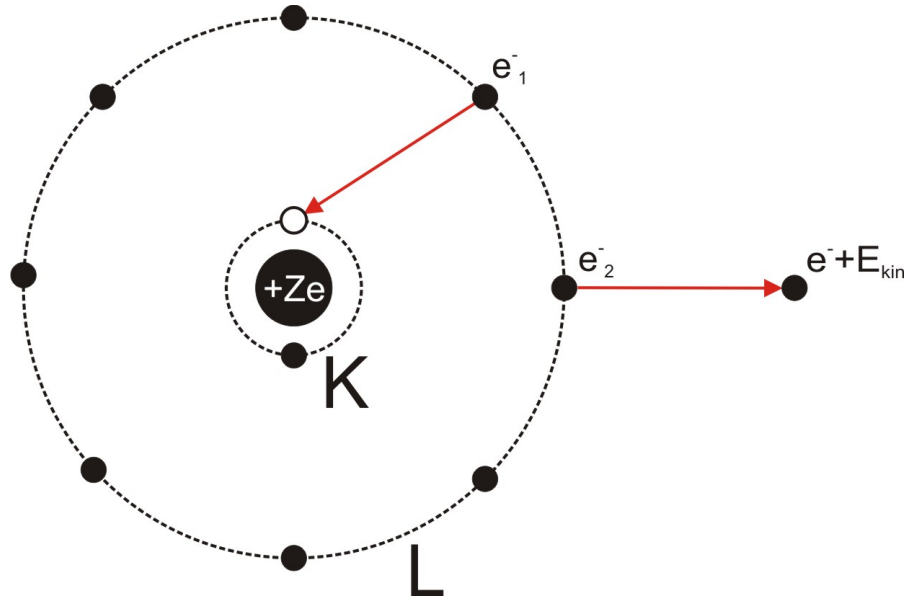


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Auger-Effekts

Die Auswertung der aufgenommenen Spektren geschieht qualitativ mittels Referenzdatensätzen. Die quantitative Auswertung wird meistens im abgeleiteten Spektrum dN/dE durchgeführt. Da von einer Gauss'schen Peakform ausgegangen werden kann, ist die Differenz zwischen Peak-Maximum und Dip-Minimum im abgeleiteten Spektrum proportional zur Konzentration n_i .

Für die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Dipol-Übergangs gilt dabei: $p_{h\nu} \propto Z^4$ mit Z der Kernladungszahl des Atoms. Aus dem Übergangsmatrixelement für den Augereffekt unter Berücksichtigung der elektromagnetischen Wechselwirkung der Elektronen kann dagegen die Unabhängigkeit des Augereffektes von der Kernladungszahl gezeigt werden [EK85]. Die Anteile von Augereffekt und Röntgenemission an den Relaxationsprozessen sind anhand dieser Betrachtungen in Abbildung 3.2 aufgetragen.

Bei den bisherigen energetischen Betrachtungen (vgl. 3.1) gilt die Näherung, dass Relaxationseffekte durch die Löcher in Anfangs- und Endzustand sowie Wechselwirkungen der Endzustandslöcher vernachlässigt werden. Die Einbeziehung dieser Effekte über einen zusätzlichen Energieterm U_{ijk} in der Bilanz (vgl. 3.2) gibt die Möglichkeit, dass sich mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie sogar lokale Bindungsverhältnisse charakterisieren lassen:

$$E_{\text{kin}}(ijk) = E_i - E_j - E_k - U_{ijk}. \quad (3.2)$$

Die Beteiligung mehrerer Orbitale am Prozess verursacht dabei eine Faltung, sodass die Messdaten nur schwer quantitativ ausgewertet werden können. Die Methode AES ist durch die geringe mittlere freie Weglänge der emittierten Elektronen im Festkörper jedoch sehr oberflächenempfindlich und besitzt daher eine materialabhängige Informationstiefe von einigen Nanometern.

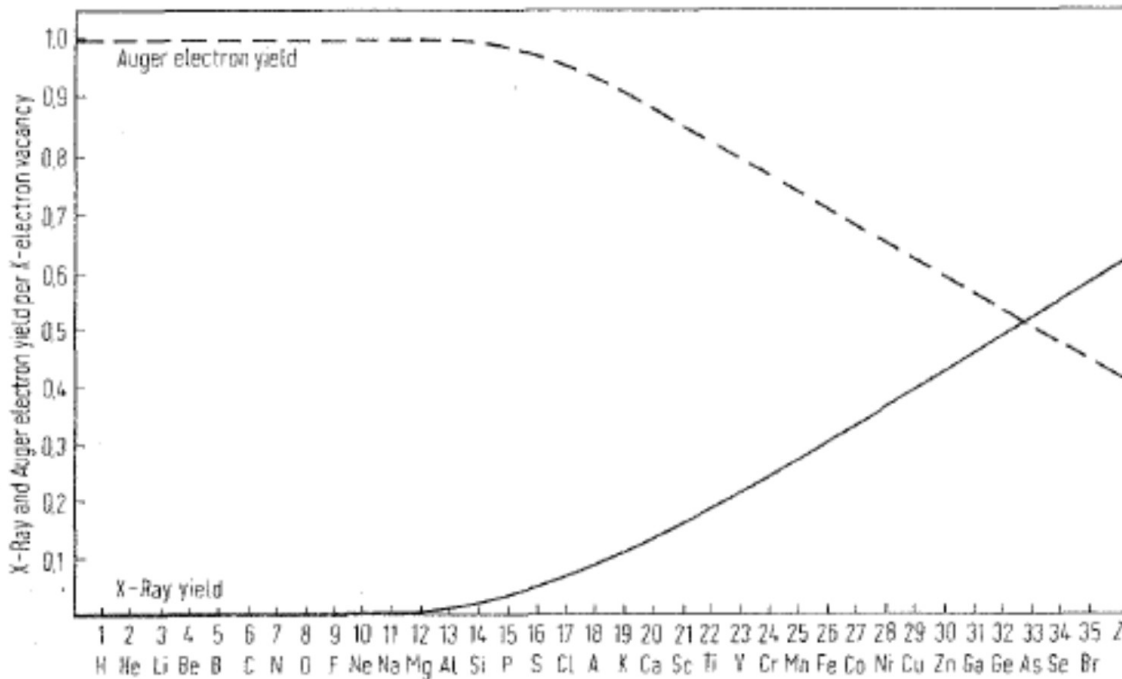


Abbildung 3.2.: Anteile von Augereffekt und Röntgenemission an der Relaxation von Atomen mit kernnahen Löchern (aus: [EK85])

3.2. Photoelektronenspektroskopie

Die chemische Analyse wird gerade in der modernen Oberflächenphysik häufig mittels einer Spektroskopiemethode auf Basis des 1905 von Einstein beschriebenen Photoeffektes durchgeführt, indem Elektronen aus einer Festkörperoberfläche mittels elektromagnetischer Strahlung ausgelöst werden. Diese Photoelektronen werden dann durch einen energieselektiven Analysator detektiert.

Die energetische Bilanz eines solchen Prozesses für eine Probe ist in Abb. 3.3 auf der linken Seite dargestellt, sie lautet dann:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \phi_{\text{P}}, \quad (3.3)$$

wobei E_{kin} die kinetische Energie des Elektrons bezeichnet, welches durch ein Photon der Energie $h\nu$ aus seinem Orbital mit Energie $E_{(nlm)}$ im Festkörper ausgelöst wird, wo es mit der Bindungsenergie E_{B} gehalten wurde. Da wir die Bindungsenergie auf das Fermi-niveau E_{F} der Probe beziehen, müssen wir die Austrittsarbeit der Probe ϕ_{P} mit berücksichtigen.

Die Registrierung eines solchen Elektrons geschieht mittels eines energieselektiven Analysators, sodass wir die Angleichung des Fermi-niveaus und die Austrittsarbeit des Ana-

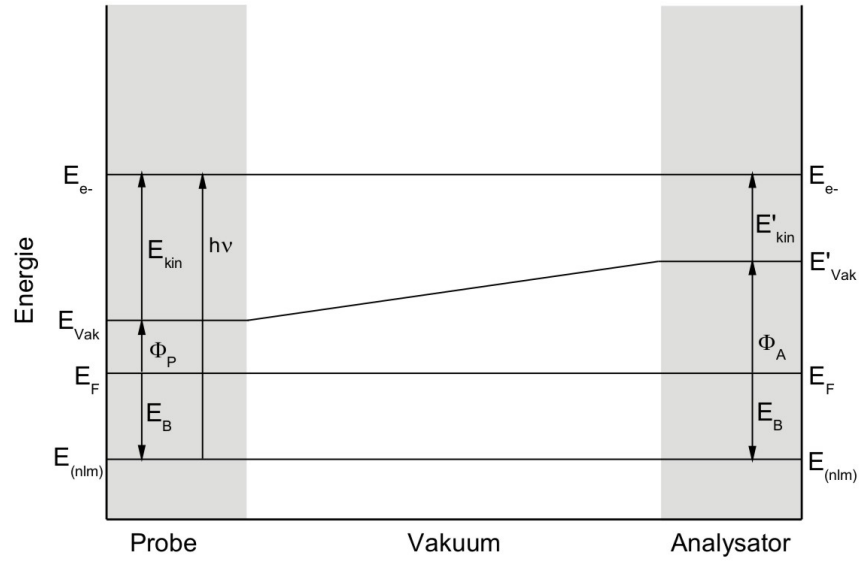


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Energiebilanz bei der Photoelektronenspektroskopie

lysators in die Energiebilanz mit einbeziehen müssen.

Da die Probe und der Analysator leitend verbunden sind, geschieht die Angleichung des Fermi-niveaus nach der einfachen Beziehung:

$$E_{F,P} = E_{F,A} = E_F.$$

Die kinetische Energie am Analysator ergibt sich dann wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt aus Überlegungen analog zu (3.3) mittels der Formel:

$$E'_{kin} = E_{kin} + \phi_P - \phi_A = h\nu - E_B - \phi_A. \quad (3.4)$$

Aus (3.4) ergibt sich dann die Bindungsenergie mit der gemessenen Größe E_{kin} und der bekannten Strahlungsenergie $h\nu$, wobei die Elektronik des verwendeten Halbkugelanalysators dessen Austrittsarbeit ϕ_A korrigiert.

Nachdem die Energieumrechnung geklärt ist, folgen hier einige Gedanken über die Breite des Messbereichs.

Die am stärksten gebundenen, noch messbaren Elektronen erhält man mittels (3.3) als $h\nu = E_B + \phi_P$, aufgrund von (3.4) folgt dann:

$$E'_{min_{kin}} = \phi_P - \phi_A. \quad (3.5)$$

Hier kann man erkennen, dass Schwierigkeiten auftreten, wenn die Austrittsarbeit des Analysators größer wird, als die der Probe. Dies kann jedoch umgangen werden, indem eine Spannung zwischen Probe und Analysator angelegt wird, wodurch gleichzeitig die Anzahl von Elektronen in der Probe, und somit die Statistik, verbessert wird.

Umgekehrt sind die am schwächsten gebundenen Elektronen, die noch emittiert werden, genau jene, die von der Fermikante stammen. Damit gilt für diese Elektronen $E_B = 0$, also für die vom Analysator gemessene kinetische Energie:

$$E'_{max_{kin}} = h\nu - \phi_A. \quad (3.6)$$

Da wir nun die größte (3.6) und die kleinste (3.5) noch messbare Energie kennen, können wir die Breite des Spektrums direkt angeben als:

$$\Delta E = E'_{max_{kin}} - E'_{min_{kin}} = h\nu - \phi_P.$$

Damit ist es also möglich, direkt aus der Breite des Spektrums die Austrittsarbeit einer Probe zu bestimmen, welche die Eigenschaften der Probenoberfläche in hohem Maße charakterisiert.

3.2.1. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie kommen Röntgenphotonen mit einer Energie von 100 eV bis 250 keV zum Einsatz. Die an den vorhandenen Anlagen zur Spektroskopie verwendeten Linien haben Photonenenergien von 1486,6 eV für Aluminium K_α -Strahlung bzw. 1253,6 eV für Magnesium K_α -Strahlung. Damit ist die Strahlung energiereich genug um Elektronen aus Rumpffzuständen auszulösen. Aufgrund der kinetischen Energien der ausgelösten Elektronen, die bis über 1000 eV reichen, beträgt die Informationstiefe von XPS bis zu einigen Nanometern [EK85].

Die hohe Anregungsenergie hat durch die Erzeugung von kernnahen Löchern zusätzlich die Auswirkung, dass Atome der Probe mittels des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Auger-Effekts relaxieren können. Diese Elektronen tauchen in den Messdaten um die Anregungsenergie verschoben auf, da die Messsoftware in diesem Fall automatisch auf die Bindungsenergie der Photoelektronen umrechnet. Dementsprechend lassen sich Auger-Elektronen eindeutig identifizieren, wenn das Anodenmaterial gewechselt wird, da diese Strukturen im Spektrum dann um die Differenz der Anregungsenergien von 233,0 eV verschoben werden.

Befinden sich Atome im gebundenen Zustand, zum Beispiel im Kristallgitter oder in Molekülform, so verschieben sich die kernnahen Zustände durch die Bildung von Molekülorbitalen oder elektronischen Bändern aus den Valenzzuständen. Dieser Effekt wird als „chemical shift“ bezeichnet und kann materialabhängig bis zu einigen Elektronenvolt betragen. Die Änderung der Zustände durch Erzeugung eines Loches kann durch inelastische Prozesse dazu führen, dass Peaks verschoben oder aufgeteilt werden, oder dass

Satelliten entstehen. Diese verschiedenen Einflüsse werden unter dem Begriff „final state - Effekte“ zusammen gefasst. Ein weiterer Effekt, der in den Spektren sichtbar wird, ist die Spin-Bahn-Kopplung. Diese führt dazu, dass ein Zustand mehrere Peaks im Spektrum erzeugt.

Nach der Beschreibung der häufigsten Effekte, welche in den Spektren auftreten, nun ein Exkurs zur Praxis des Auswertens. Qualitativ geschieht die Identifikation der beteiligten Spezies mittels Referenzen aus [WNKV⁺04] und [MSSB97]. Die Herleitung und genaue Beschreibung der quantitativen Auswertung der Spektren sowie weiterführender Interpretationen folgt in den nächsten Abschnitten.

3.2.1.1. Stöchiometrie

Zur quantitativen Berechnung der chemischen Zusammensetzung kann das Intensitätsmatrixelement nach [EK85] herangezogen werden:

$$I_A = \sigma_A \cdot D(E_A) \cdot L_A(\gamma_1) \cdot J_0 \cdot N_A \cdot \lambda_m(E_A) \cdot \cos \theta \cdot G(E_A). \quad (3.7)$$

Diese Gleichung führt die Intensität eines Peaks zurück auf die Atomdichte in der Probe N_A . Zusätzlich gehen der Einfangquerschnitt des Zustands σ_A , die mittlere freie Weglänge der emittierten Elektronen im Probenmaterial $\lambda_m(E_A)$ in Analysatorrichtung relativ zur Probennormalen $\cos \theta$ sowie die Abstrahlcharakteristik $L_A(\gamma_1)$ auf Probenseite ein. Auf der Seite der Apparatur sind der Photonenflux J_0 , die Transmissionswahrscheinlichkeit des Analysators $G(E_A)$ und die Detektionseffizienz der Elektronen $D(E_A)$. Fasst man die energieabhängigen Charakteristika des Analysators zu einer Transmissionsfunktion $T(E) = D(E) \cdot G(E)$ zusammen, so ergeben sich als Korrelation der Atomdichte mit den energieunabhängigen Konstanten Photonenflux und Abstrahlcharakteristik der Probe die Koeffizienten $c_A = L_A(\gamma_1) \cdot J_0 \cdot N_A$ zu:

$$c_A = \frac{I_A}{\cos \theta \cdot T(E_A) \cdot \sigma_A \cdot \lambda_m(E_A)}. \quad (3.8)$$

Aus der Gesamtheit dieser Koeffizienten lassen sich die stöchiometrischen Verhältnisse berechnen mittels:

$$N\%_A = \frac{c_A}{\sum_i c_i} \cdot 100\% = \frac{N_A}{\sum_i N_i} \cdot 100\%. \quad (3.9)$$

3.2.1.2. Schichtdicken

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie eignet sich bei unterschiedlichen Materialien in Unterlage und Schicht hervorragend zur Bestimmung von Schichtdicken im Bereich einiger Nanometer. Sind die Intensität I_A^0 eines Peaks für eine Probe aus Material A und die Intensität I_B^0 einer Probe aus Material B bekannt, so folgen aus dem Beer'schen Absorptionsgesetz [Dem05, EK85] für eine Schicht der Dicke d_A aus Material A auf einer

Unterlage aus Material B die Relationen:

$$I_B = I_B^0 \exp \left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_B) \cdot \cos \theta} \right), \quad (3.10)$$

$$I_A = I_A^0 \left[1 - \exp \left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_A) \cdot \cos \theta} \right) \right]. \quad (3.11)$$

Damit folgt für das Verhältnis der Intensitäten:

$$\frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} = \frac{1 - \exp \left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_A) \cdot \cos \theta} \right)}{\exp \left(-\frac{d_A}{\lambda_A(E_B) \cdot \cos \theta} \right)}. \quad (3.12)$$

Dies lässt sich unter der Voraussetzung ähnlicher Bindungsenergien $E_A \approx E_B$ vereinfachen zu:

$$d_A \approx \lambda_A \cdot \cos \theta \cdot \ln \left(1 + \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} \right). \quad (3.13)$$

Einfacher lässt sich eine Schichtdicke bestimmen, wenn vor und nach dem Aufbringen der Schicht mit Dicke d ein Spektrum der Probe aufgenommen wird. Vergleicht man die Intensität eines Peaks der Unterlage vor dem Aufbringen I_0 mit der Intensität nach dem Aufbringen der Schicht $I(d)$, so ergibt sich die Abnahme nach dem Absorptionsgesetz $\frac{dI}{dx} = -\lambda I$ [EK85] unter Beachtung des Beobachtungswinkels θ zu:

$$dI = -\lambda I \cos \theta \cdot dd. \quad (3.14)$$

Somit erhält man für die Schichtdicke:

$$d = \lambda \cdot \cos \theta \cdot \ln \frac{I_0}{I(d)}. \quad (3.15)$$

3.2.1.3. Oxidschichtdicken

Ausgehend von der allgemeineren Form der Schichtdickenbestimmung nach Gleichung 3.13 lässt sich für Materialien mit oxidierten Oberfläche die Dicke des Oxids unter der Annahme einer diskreten Schicht die Dicke berechnen. Dazu vergleicht man die Matrixelemente der Intensität für reine Metalle mit denen für reine Oxide nach Gleichung 3.7. Mit der Abschätzung einer kleinen chemischen Verschiebung der Bindungsenergie des Oxids E_O zur Bindungsenergie des Metalls E_M gegenüber der absoluten Bindungsenergie, $E_M \approx E_O$, lassen sich die meisten Parameter kürzen. Übrig bleibt das Verhältnis der Einfangquerschnitte von Metall σ_M und Oxid σ_O , der Atomdichten von Metall N_M und Oxid N_O , sowie der mittleren freien Weglänge der Elektronen, deren Signal verwendet wird, im Metall λ_M und im Oxid λ_O . Die Formel lautet wie folgt:

$$\frac{I_M^0}{I_O^0} = \frac{\sigma_M}{\sigma_O} \cdot \frac{N_M}{N_O} \cdot \frac{\lambda_M}{\lambda_O}. \quad (3.16)$$

Da kernnahe Niveaus bei der Bildung von Molekülen nur geringfügig beeinflusst werden, kann in guter Näherung von ähnlichen Einfangquerschnitten von Elektronen für ein kernnahes Orbital des Metallatoms in metallischem wie auch in oxidischem Zustand ausgegangen werden. In die Gleichung für die Schichtdickenbestimmung 3.13 eingesetzt ergibt das die Formel:

$$d_O \approx \lambda_O \cdot \cos \theta \cdot \ln \left(1 + \frac{I_O}{I_M} \cdot \frac{N_M \lambda_M}{N_O \lambda_O} \right). \quad (3.17)$$

3.2.2. Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)

Bei der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie kommen Photonen mit einer Energie von 3 eV bis 100 eV zum Einsatz. Typische Anregungsenergien sind dabei bei den verwendeten Anlagen die HeI-Linie mit 21,2 eV und die HeII-Linie mit 40,8 eV. Die Spektroskopie mit ultraviolettem Licht besitzt also deutlich geringere Photonenenergien, als dies bei XPS der Fall ist. Dadurch bildet diese Methode nicht die kernnahen Niveaus, sondern die Zustände der Valenzelektronen bzw das Valenzband ab. Die Ausdringtiefe der emittierten Elektronen liegt bei etwa 1 nm, was 2 – 4 Atomlagen entspricht [EK85], sodass hier die oberflächennahe Zustandsdichte gemessen wird.

Die im Vergleich zur Röntgenstrahlung geringere Anregungsenergie hat zudem die Auswirkung, dass die emittierten Elektronen nicht mehr im Kontinuumsbereich der Zustände liegen. Tatsächlich kann hier eine Anregung der Elektronen mit anschließender Emission nur stattfinden, wenn durch das Photon ein unbesetzter Zustand erreicht wird. Damit wird hier eine kombinierte Zustandsdichte („Joint Density of States“, JDOS) gemessen, die eine Faltung aus den besetzten und unbesetzten Zuständen darstellt.

3.3. Metastabilen-induzierte Elektronen-Spektroskopie MIES

Die Metastable Induced Electron Spectroscopy (MIES) benutzt Edelgasatome, welche in einen metastabilen angeregten Zustand versetzt wurden, zur Charakterisierung von Oberflächenzustandsdichten („Surface Density of States“, SDOS) im Bereich des Valenzbandes. Für die Messungen wurden an der verwendeten Anlage Helium-Atome eingesetzt, die sich in den Zuständen He 2^3S_1 , im Folgenden „Triplet“ genannt (alte Bezeichnung: *Ortho-Helium*), sowie He 2^1S_0 , der im Folgenden als „Singulett“ bezeichnet werden soll (früher: *Para-Helium*), befanden. Die Anregungsenergie dieser Zustände gegenüber dem Grundzustand beträgt 19,8 eV für den Triplet- und 20,6 eV für den Singulett-Zustand. Die im Experiment verwendete Quelle erzeugt etwa 7 mal so viele Metastabile im Triplet- wie im Singulett-Zustand [Bah07].

Da der direkte Übergang in den Grundzustand nach den Dipol-Auswahlregeln sowie für den Triplet-Zustand auch durch das Pauli-Prinzip verboten ist (vgl. [Dem05]), ge-

schiebt die Abregung in Wechselwirkung mit der Probenoberfläche. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die dabei auftretenden Prozesse etwa $3 - 10 \text{ \AA}$ vor der Oberfläche stattfinden (vgl. [MF04]), sodass diese Messmethode die elektronische Zustandsdichte an der Oberfläche der Probe, projiziert auf das He 1s-Orbital des Heliumatoms („Projected Surface Density of States“, PSDOS), abbildet. In Abhängigkeit vom stattfindenden Prozess ergibt dies daher Spektren, die exakt den UPS Spektren mit einer effektiven Anregungsenergie von $19,8 \text{ eV}$ entsprechend der Energiedifferenz zwischen dem He 1s und dem He 2s Niveau. Bei anderen Prozessen hingegen ist der Zusammenhang komplizierter.

Da die kinetische Energie der Edelgasatome von etwa 58 meV nicht ausreicht um in die Oberfläche einzudringen oder Atome bzw. Elektronen aus der Oberfläche auszulösen, ist diese Methode zudem zerstörungsfrei. Einzige bisher bekannte Ausnahme sind Alkalihalogenide mit kleinen Atomen (zB. NaCl, KCl) bei denen es eine Emission von Oberflächenatomen nach der Ionisation durch das metastabile Heliumatom gibt.

In Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften der Oberfläche können für die Abregung der Metastabilen verschiedene Prozesse auftreten, die in den folgenden Abschnitten ausführlich diskutiert werden sollen (s.a. [Hag79, EK85]).

3.3.1. Auger-Abregung (AD)

Ein Abregungsprozess, der an jeder Oberfläche stattfinden kann, ist die Augerabregung („Auger Deexcitation“, AD). Dort wird das Heliumatom über einen interatomaren Augerprozess unter Aufnahme eines Elektrons aus der Probenoberfläche in den Grundzustand überführt, wie in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Energiebilanz für den Prozess lautet

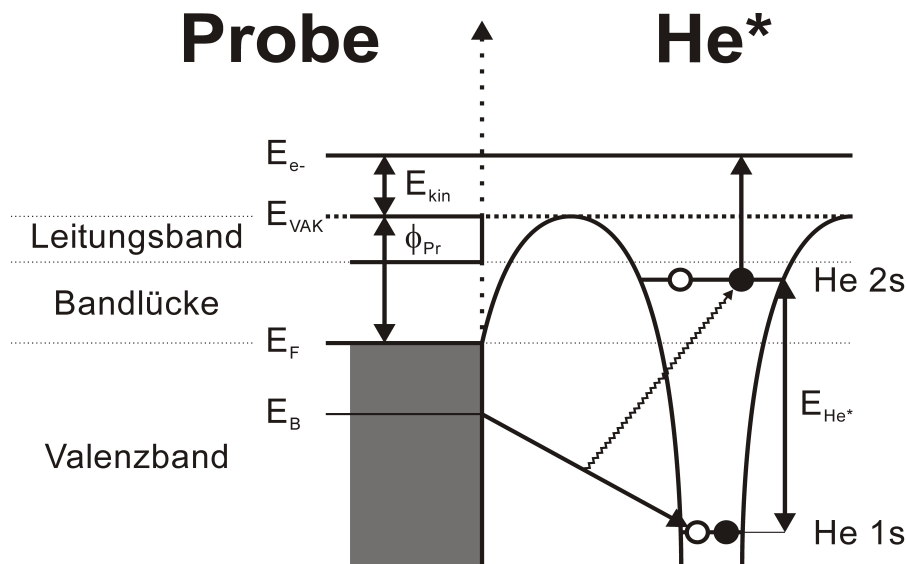


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung des AD - Prozesses

dabei:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{He}^*} - E_{\text{B}} - e\phi_{\text{P}}. \quad (3.18)$$

Mit der Bindungsenergie des aus der Oberfläche übernommenen Elektrons E_{B} und der Austrittsarbeit der Oberfläche $e\phi_{\text{P}}$ ist diese Bilanz äquivalent zur Photoelektronenspektroskopie. Demzufolge lassen sich die Spektren analog zu Photoelektronen-Spektren diskutieren und hervorragend mit diesen vergleichen.

Dieser Prozess ist zwar deutlich unwahrscheinlicher als der in Unterabschnitt 3.3.3 diskutierte Konkurrenzprozess Auger-Neutralisation, im Gegensatz zu allen anderen im Folgenden vorgestellten Prozessen jedoch an jeder Oberfläche möglich [Höf02]. Durch die geringere Wahrscheinlichkeit gegenüber den anderen Prozessen ist der AD Prozess allerdings im Wesentlichen nur in Spektren von Isolatoren (vgl. Abbildung 3.4) und Metallen mit einer Austrittsarbeit kleiner als etwa 3,8 eV zu sehen.

3.3.2. Resonanter Transfer (RT)

Überlappen ein besetzter und ein unbesetzter Zustand, so besteht die Möglichkeit eines resonanten Transfers (RT) des Elektrons aus dem besetzten in den unbesetzten Zustand. Dies kann zum einen ein Übergang vom Helium in die Oberfläche sein, falls die Leitungsbandkante der Probe unterhalb des He 2s - Niveaus liegt (vgl. Abb. 3.5). Auf

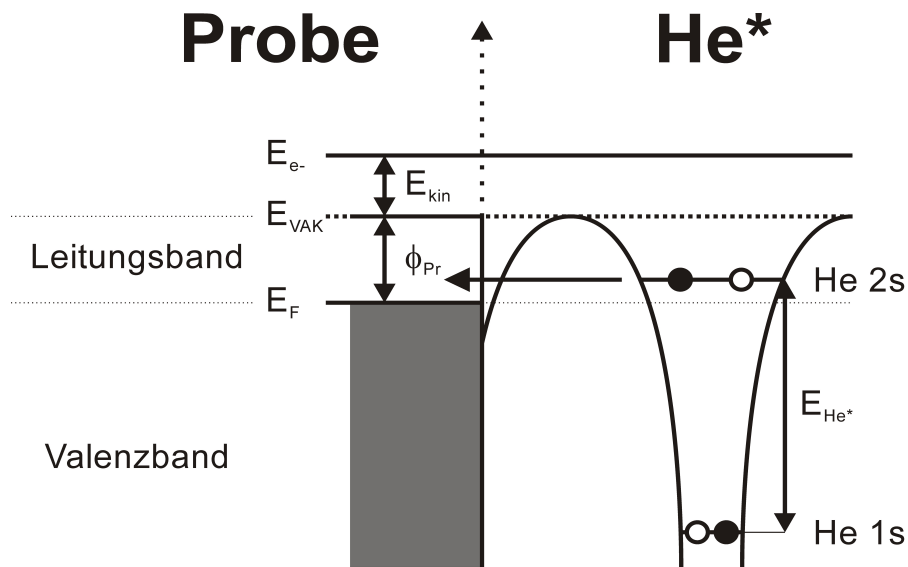


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung eines resonanten Transfers

der anderen Seite kann ebenfalls ein Elektron aus der Oberfläche in das zweite, unbesetzte He 2s - Niveau sein, gesetzt den Fall, dass ein entsprechender energetischer Zustand in der Oberfläche vorhanden ist. Für signifikante Beiträge an der Gesamtintensität der

Messung setzt eine Valenzbandkante der Oberfläche oberhalb des He 2s - Niveaus voraus. Die Übergangsrate für beide Prozesse ist dann durch Fermis Goldene Regel gegeben [Sak94, PS92].

3.3.3. Auger-Neutralisation (AN)

Hat das Helium-Atom das Elektron aus dem 2s - Orbital verloren, beispielsweise durch einen resonanten Transfer in die Oberfläche, so kann das entstandene Helium-Ion durch Augerneutralisation (AN) relaxieren. Dabei wird der freie Platz im He 1s - Niveau von einem Elektron der Oberfläche eingenommen, welches die Exzess-Energie an ein weiteres Elektron der Oberfläche überträgt, das somit emittiert wird (vgl. Abbildung 3.6). Mit

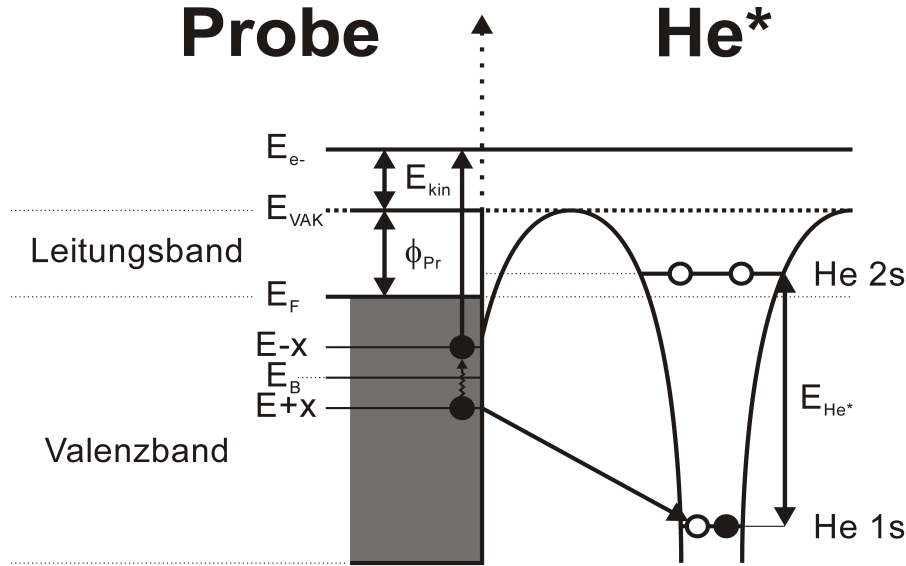


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung des AN - Prozesses

der Bindungsenergie des He 1s - Niveaus $E_{\text{He } 1s}$, der Energie des relaxierenden Elektrons in der Oberfläche E_{rel} , der Energie des emittierten Elektrons E_{em} , der Fermi-Energie der Oberfläche E_F und der Austrittsarbeit der Oberfläche Φ_P kann dann die Energiebilanz für diesen Prozess aufgestellt werden. Die mittlere Energie der beteiligten Elektronen bezogen auf das Fermi-Niveau lautet dann $\Delta E = E_F - (E_{\text{em}} - E_{\text{rel}}) / 2$. Unter Angabe des Ionisierungspotentials $IP = \Phi_P + E_F - E_{\text{He } 1s}$ lautet die Bilanz dann nach [Höf02]:

$$E_{\text{kin,P}} = IP - 2 \cdot (\Phi_P - \Delta E) . \quad (3.19)$$

Für die Energieverteilung $N(E)$ der emittierten Elektronen gilt mit der Oberflächen-Zustandsdichte $D(E)$ und den Übergangsmatrixelementen M_1, M_2 nach [Höf02] näher-

rungsweise:

$$N(E) \propto \int_{-E}^E M_1 D(E+x) \cdot M_2 D(E-x) dx. \quad (3.20)$$

3.3.4. Autodetachment (AU)

Nach einem resonanten Transfer eines Elektrons aus der Oberfläche in das Helium-Atom ist eine Abregung durch Autodetachment (AU) wahrscheinlich. Hierbei relaxiert das Helium-Ion so, dass eins der Elektronen in den zuvor unbesetzten Zustand im He 1s Niveau eingebaut wird, während das zweite Elektron mittels der Überschussenergie emittiert wird (vgl. Abb. 3.7).

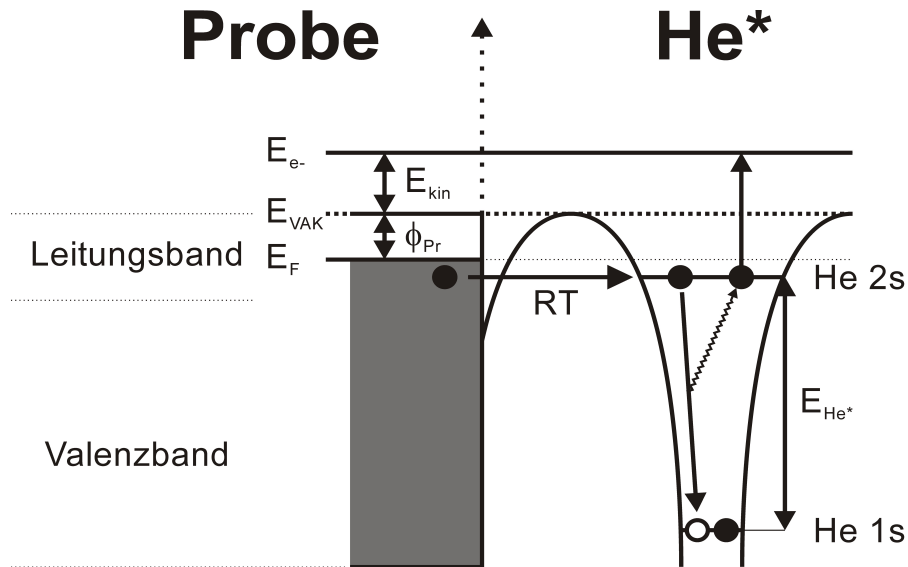


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung des AU - Prozesses

Der beschriebene Prozess liefert einen einzigen Peak im Spektrum, der im Allgemeinen an der Fermi-Kante liegt. Aufgrund der kurzen Lebensdauer des He^{*-} - Zustands hat der Peak eine Halbwertsbreite von etwa 0,5 eV (vgl. [Höf02]).

3.4. Quadrupolmassenspektroskopie

Ein Quadrupol Massenspektrometer besteht aus einem Ionisationsraum, einem Detektor, sowie aus einem massenselektiven Element mit vier Metallstäben. Diese Metallstäbe werden benutzt, um ein Quadrupolpotential zu erzeugen. Ein solches Feld lässt sich dabei exakt nur mittels Stäben mit hyperbolischem Querschnitt oder von vier Ladungen hyperbolischen Querschnitts erzeugen. In der Realität zeigt sich jedoch, dass es keinen

großen Unterschied macht, ob man Stäbe mit rundem oder hyperbolischem Querschnitt verwendet (vgl. Abb. 3.8).

Durch diesen Aufbau kann die Zusammensetzung des Restgases eines Vakuumrezipienten analysiert werden, indem Gasteilchen ionisiert und massenselektiv detektiert werden. Die gemessenen Intensitäten können dann bei exakter Eichung auf Partialdrücke von Gasen zurückgerechnet werden.

An die vier Metallstäbe wird eine wechselseitig diagonal geschaltete Kombination ei-

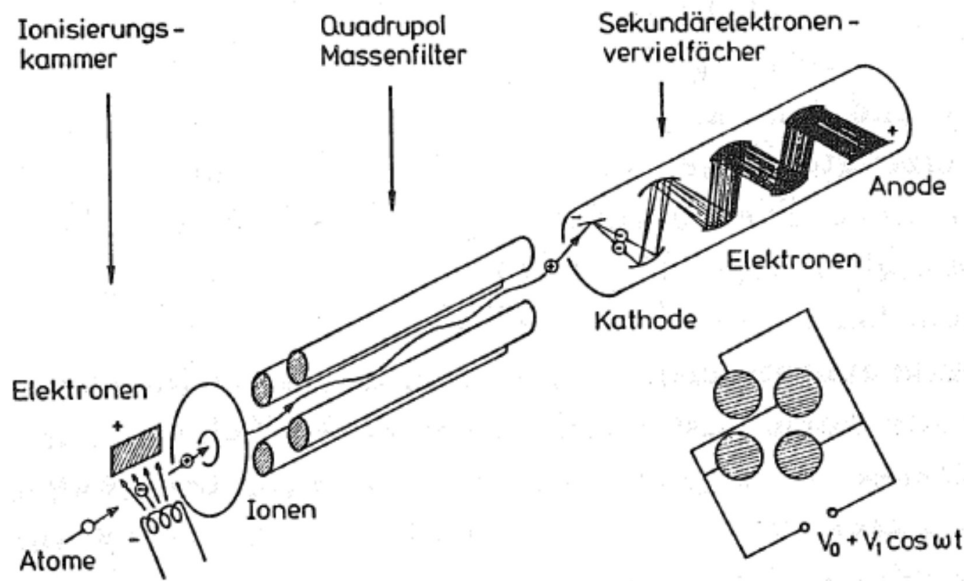


Abbildung 3.8.: Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers (aus: [HG91a])

ner Wechselspannung und einer statischen Gleichspannung angelegt. Der Ionenstrahl, welcher von der Ionenquelle kommt wird nun mittig durch die vier Stäbe geleitet. Aus dem hyperbolischen Potential und den Newtonschen Bewegungsgleichungen können die Bewegungsgleichungen der Teilchen durch das Quadrupol-Massenspektrometer ermittelt werden.

Die Beschreibung eines hyperbolischen Potentials lautet (vgl. [HG91b]):

$$\phi(x, z) = \frac{\phi_0}{2r_0^2}(x^2 - z^2). \quad (3.21)$$

Damit ergibt sich die Newton'sche Bewegungsgleichung:

$$\vec{F} = m\vec{a} = m\ddot{\vec{r}} = -q\nabla\phi(x, z) = -\frac{q}{r_0^2} \cdot \phi_0 \cdot \vec{r}. \quad (3.22)$$

Diese führt zu folgendem System aus Differentialgleichungen:

$$\ddot{x} + \frac{q}{mr_0^2} \cdot \phi_0 \cdot x = 0, \quad (3.23)$$

$$\ddot{y} = 0, \quad (3.24)$$

$$\ddot{z} + \frac{q}{mr_0^2} \cdot \phi_0 \cdot z = 0. \quad (3.25)$$

Dabei liegt die X-Z-Ebene senkrecht zum Stabsystem, die Y-Achse parallel dazu. Da dementsprechend in Y-Richtung keine Kräfte auftreten, wird diese im folgenden Lösungsansatz zum Differentialgleichungssystem nicht weiter betrachtet.

Setzt man das Potential $\phi_0 = U + V \cos(\omega t)$ ein, welches durch die an den Metallstäben anliegenden Wechsel- und Gleichspannungen erzeugt wird und führt die Substitutionen 3.26 durch, so erhält man die Mathieuschen Differentialgleichungen 3.27:

$$a = \frac{4qU}{mr_0^2\omega^2}, \quad (3.26)$$

$$b = \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2},$$

$$\tau = \frac{1}{2}\omega t,$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{d\tau^2} + (a + 2b \cos(2\tau))x &= 0, \\ \frac{d^2z}{d\tau^2} + (a + 2b \cos(2\tau))z &= 0. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichungen ergeben dann die Ionenflugbahnen. Obwohl beliebig viele komplexe numerische Lösungen existieren, lassen diese sich recht einfach charakterisieren. Interessant für unseren Fall sind nur die stabilen Lösungen, da nur Ionen, die sich auf einer stabilen Trajektorie befinden, den Analysator passieren können. In Abbildung (3.9) sind die stabilen Lösungen schraffiert; auf der X-Achse ist dabei die Variable b aufgetragen, auf der Y-Achse die Variable a. Durch Variation der Gleich- und Wechselspannungsanteile lässt sich folglich einstellen, welche Teilchen das QMS passieren und zum Detektor gelangen können.

Das Massenspektrometer wird dabei bei konstantem Verhältnis a/b , dh. konstantem U/V betrieben. Dadurch liegen die Bestandteile des Gases auf einer Geraden durch den Nullpunkt; die exakte Lage einer Masse hängt dabei vom Wert a ab. Je nach Wahl dieser Arbeitsgeraden liegt ein mehr oder weniger großer Teil der Massen im stabilen Bereich und kommt durch das Spektrometer. Der Arbeitspunkt eines idealen Quadrupols, bei dem nur noch eine einzige Masse eine stabile Lösung aufweist, liegt dabei etwa in den Punkten $a \approx 0,237$ und $b \approx 0,706$. Der reale Betrieb findet jedoch mit einem etwas kleineren U/V -Verhältnis statt, da bei idealer Auflösung Δm die Intensität zu klein, und somit die notwendige Integrationszeit viel zu groß wäre.

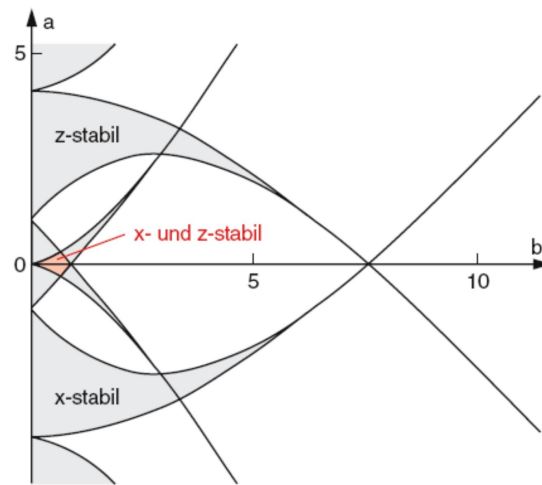


Abbildung 3.9.: Stabile Lösungen der Mathieuschen Differentialgleichungen (aus: [Dem05])

3.5. Desorptionsmessungen

Der Einsatz eines QMS beschränkt sich allerdings nicht allein auf die Analyse des Restgases in Vakuumanlagen. Im Vergleich zum Hintergrund aus dem Basisdruck der Anlage lassen sich Gase analysieren, die in die Apparatur eingelassen werden. Es können aber auch noch weitere Untersuchungen an Festkörpern vorgenommen werden, von denen im Folgenden die ausgewählte Methode Temperatur-programmierte Desorption (TPD) und der Nachweis von Oberflächenreaktionen anhand desorbierten Produkte näher vorgestellt werden.

3.5.1. Temperatur-programmierte Desorption

Bei der Bedeckung von Oberflächen mit Adsorbatschichten lassen sich aus dem Desorptionsverhalten Informationen über Schichtdicken, Bindungsarten, molekulare Wechselwirkungen, chemische Reaktionen und mögliche Isotopenaustausche erhalten. Diese Zusammenhänge nutzt die Temperatur-programmierte Desorption (TPD), auch bekannt als Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS) oder Flash Desorption Spectroscopy (FDS). Grundlage für die Analyse ist dabei die Temperaturabhängigkeit des Partialdrucks, der sich im Gleichgewichtsfall mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung bestimmen lässt. Typische Messungen werden dazu bei einer linearen Aufheizrate durchgeführt, es ergibt sich damit eine Abhängigkeit der Temperatur von der Zeit als $T(t) = T_0 + \beta \cdot t$. So ergibt sich leicht eine Relation für die gemessene Desorptionsrate r_{des} in

der Form der Polanyi-Wigner - Gleichung [PW28]:

$$r_{\text{des}} \propto -\frac{d\Theta}{dT} = \nu_n(\Theta) \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}(\Theta)}{RT}\right). \quad (3.28)$$

Die Auswertung kann dann mittels verschiedener Methoden erfolgen¹, z.B.:

Redhead-Methode Die Redhead-Methode benutzt einen einfachen Zusammenhang zwischen der Temperatur T_m , bei der die Desorptionsrate maximal wird, dem Frequenzfaktor ν und der Desorptionsenergie für Systeme mit Desorptionsordnung $n = 0$ [Red62].

Habenschaden-Küppers-Methode Die Habenschaden-Küppers- oder Anstiegsflanken-Methode *leading – edge – method* ermöglicht eine Bestimmung des Desorptionsparameter unabhängig von Bedeckung oder Temperatur [HK84]. Dafür beschränkt man sich auf den Bereich kleiner Temperaturen, in dem die Desorptionsrate noch annähernd unabhängig von der Bedeckung und der Temperatur ist.

Arrhenius-Diagramme Bei dieser Methode trägt man das Desorptionsspektrum in der Form $\ln\left(\frac{r_{\text{des}}}{\Theta^n}\right)$ gegen $\frac{1}{T}$ für unterschiedliche Werte von n ($n \in \{0, 1, 2, \dots\}$) auf. Für den Fall, dass die Desorptionsparameter nur vernachlässigbar von der Temperatur und der Bedeckung abhängen, erhält man auf diese Weise gerade Linien [NDMW87].

3.5.2. Desorption nach Oberflächenreaktionen

Die Betrachtung von Oberflächenreaktionen kann anders als im Fall allgemeiner Adsorbatanalyse mittels TPD häufig auch ohne den Einsatz von erhöhten Temperaturen erfolgen. Ein Großteil der Reaktionen adsorbierter Moleküle auf Oberflächen ergibt als Produkt vergleichsweise kleine Moleküle mit großen Sättigungsdampfdrücken, sodass die Produkte der Reaktionen bei ausreichend großer Reaktionsrate über den Nachweis der Produkte mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden können. Ein solches Messverfahren wird in der Literatur häufig als Temperatur-programmierte Reaktions-Spektroskopie (TPRS) bezeichnet [Mad78]. Ein Spezialfall der TPRS mit besonderem Bezug zur Charakterisierung von Katalysator ist die Temperatur-programmierte Reduktion (TPR) [RMB⁺75].

Im einfachsten Fall wird ein ausreichend großer Partialdruck des oder der Edukt(e) in den Rezipienten eingelassen und gleichzeitig die Änderung der Partialdrücke möglicher Produkte im Restgas überwacht. Wesentlich empfindlicher gemessen werden kann in dem Fall, dass statt der Überwachung des Restgases im Rezipienten ein differenziell bempumptes Massenspektrometer verwendet wird und durch den Einsatz von Blenden

¹Für weiterführende Informationen, siehe [Bah07, HG91b]

sichergestellt ist, dass möglichst große Anteile der desorbierten Produkte in das Massenspektrometer gelangen. Die Empfindlichkeit kann darüber hinaus noch gesteigert werden, indem die gasförmigen Edukte nicht über ein volumenhaftes Fluten des Rezipienten zur Verfügung gestellt, sondern mit Hilfe von Kapillaren gezielt auf die reaktive Oberfläche gebracht werden. Auf diese Weise lässt sich der effektive Partialdruck dieser Gase an der zu untersuchenden Oberfläche um viele Größenordnungen gegenüber dem Restdruck im Vakuumgefäß überhöhen.

Mit Ausnahme der Kapillaren zur Gaszuführung stand ein entsprechender Aufbau zur Verfügung (vgl. Unterabschnitt 2.1.6) und wurde im Rahmen dieser Arbeit in Kombination mit dem Gaseinlasssystem (vgl. Unterabschnitt 2.1.9) für den beschriebenen Nachweis von Reaktionsprodukten verwendet.

3.6. Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie („Atomic Force Microscopy“, AFM) ist eine topographische Technik, mit der im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie („Scanning Tunneling Microscopy“, STM) auch Isolatoroberflächen abgebildet werden können. Die Umsetzung ist eine Variante des im Jahr 1986 von Binnig et al. vorgeschlagenen Mikroskops (vgl. [BQG86]), bei der eine Spitze mit einem Krümmungsradius von weniger als 10 nm über eine Oberfläche gerastert wird. Diese Spitze ist an einem Federarm, dem „Cantilever“ aufgehängt, dessen Auslenkung ein Maß für die auf die Oberfläche übertragene Kraft ist. Die aufgebrachten Kräfte können dabei bis auf 10^{-18} N reduziert werden, sodass Beschädigungen der Oberfläche minimiert werden. Im Gegensatz zu Binnings Aufbau geschieht das Ablesen der Auslenkung beim verwendeten Mikroskop allerdings über den Reflektionswinkel eines Lasers, wie in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Anlage lässt dabei

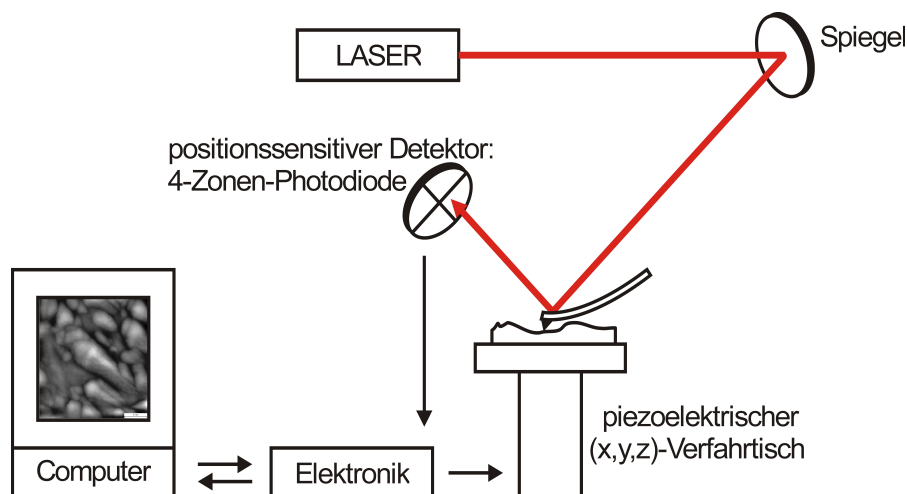


Abbildung 3.10.: Schematischer Aufbau eines AFM

sowohl die Detektion der vertikalen Auslenkung des Cantilevers, wie auch die Detektion der horizontalen Auslenkung zu.

Die Dimensionierung der angesprochenen Cantilever beinhaltet dabei einige wesentliche Punkte, die zu beachten sind. Einerseits sollen die auf die Oberfläche übertragenen Kräfte möglichst klein sein. Dazu wählt man die Federkonstante des Cantilevers möglichst klein, sodass sie kleiner ist als typische atomare Federkonstanten. Diese lassen sich mit $\omega_{at} \approx 10^{13}$ Hz und $m_{at} \approx 10^{-25}$ kg auf etwa $D = m \cdot \omega^2 = 10$ N/m abschätzen (vgl. [Wie94]). Wegen $\omega = \sqrt{\frac{D}{m}}$ muss allerdings die Masse des Cantilevers im gleichen Maße reduziert werden, wie seine Federkonstante. Die Frequenzen sind dabei groß genug zu wählen, um eine Unempfindlichkeit gegenüber den mechanischen Schwingungen der Anlage zu gewährleisten, hingegen jedoch klein genug um weiterhin leicht messbar zu sein. Die Wechselwirkung der Cantilever mit der Probenoberfläche kann dabei durch ein Lennard-Jones-Potential (vgl. Abb. 3.11) dargestellt werden:

$$V(r) = \gamma \left(e^{-r/r_0} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right). \quad (3.29)$$

Dabei tragen kurzreichweitige Abstoßende Kräfte zwischen den beteiligten Atomen,

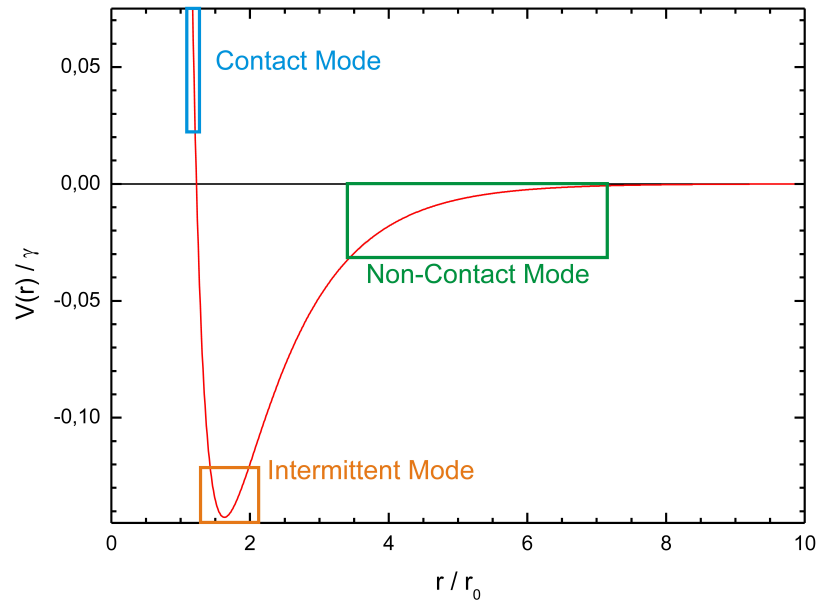


Abbildung 3.11.: Schematische Darstellung eines Lennard-Jones-(exp,6)-Potentials (Gl. 3.29) mit den Parametern γ und r_0

welche entsprechend der London-Formel [Lon30] mit dem Abstand abnehmen, sowie anziehende van-der-Waals - Kräfte mit deutlich größerer Reichweite zum Potential bei. Aus diesen Überlegungen ergeben sich die fundamentalen Messmodi „Contact-Mode“ (blaue Box in Abbildung 3.11), der bei geringem Abstand zur Oberfläche die abstoßenden Kräfte ausnutzt, sowie „Non-Contact-Mode“ (grüne Box in Abbildung 3.11), bei welchem unter größerem Abstand zur Probenoberfläche die anziehenden van-der-Waals - Kräfte genutzt werden. Einfacher zu implementieren und gleichzeitig schonender gegenüber der Probenoberfläche ist der „Intermittent-Mode“ (orange Box in Abbildung 3.11) im Übergangsbereich.

In Abbildung 3.12 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (aus [Roo07]) eines typischen Cantilever sowie eine vergrößerte REM Aufnahme und eine Schemazeichnung mit Bemaßung für den verwendeten Cantilever Mikromasch NSC15-AL BS zu sehen. Es sind dabei Cantilever zu den verschiedenen Messmodi abgebildet. Das Prinzip der beiden Modi soll dabei in den folgenden Abschnitten genauer erläutert werden.

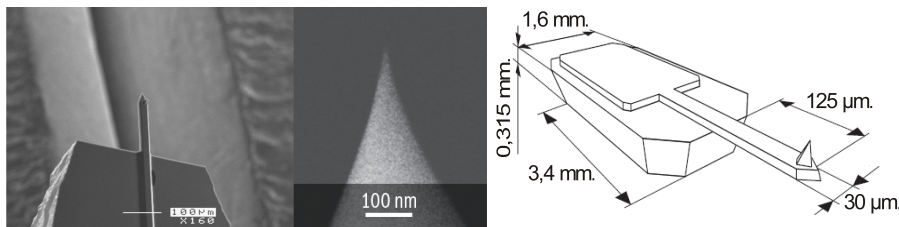


Abbildung 3.12.: REM Aufnahmen und Schemazeichnung mit Maßen (links aus [Roo07], mitte und rechts ©Mikromasch) eines AFM Cantilevers für Contact-Mode Mikromasch NSC15-AL BS

3.6.1. Contact-Mode

Befindet sich der Abstand zwischen Spitze und Probe im repulsiven Teil des Potentials, so spricht man vom Kontaktmodus. Die Messung kann dann auf verschiedene Arten durchgeführt werden. Wird der Cantilever bei konstanter Höhe über die Probe gefahren, so spricht man vom „Constand-Height-Mode“. Kommt hingegen ein Regelkreis zum Einsatz, der die Höhe des Cantilevers derart nachregelt, dass die auf die Oberfläche übertragene Kraft konstant bleibt, so spricht man vom „Constant-Force-Mode“.

3.6.1.1. Constant-Height-Mode

Beim Constant-Height-Mode wird die Auslenkung des Cantilevers detektiert, während die Oberfläche abgefahren wird. Die Auslenkung, welche durch die atomare Wechselwirkung von Spitze und Probe ausgelöst wird, lässt dann Rückschlüsse auf die Topographie zu. Die Interpretation der Daten kann aufgrund der starken Abstandsabhängigkeit

des repulsiven Anteils unter Umständen schwierig werden. Für kleine Bildausschnitte kann jedoch der lokale Gradient des Potentials vernachlässigt werden, sodass die Auslenkung des Cantilevers in guter Näherung proportional zur topographischen Höhe ist (vgl. [Wie94]).

3.6.1.2. Constant-Force-Mode

Eine Messung im „Constant-Force-Mode“ bildet die Bewegung des Cantilevers senkrecht zur Oberfläche direkt die Topographie ab. Ein Regelkreis sorgt dabei dafür, dass die Auslenkung des Cantilevers und damit die auf die Oberfläche übertragene Kraft konstant bleibt, während dieser über die Oberfläche bewegt wird. Dieser Modus ist damit zwar regelungstechnisch aufwändiger als der „Constant-Height-Mode“, dafür sind aber auch Aufnahmen größerer Bereiche der Oberfläche eindeutig zu interpretieren.

3.6.2. Non-Contact-Mode

Der Betrieb im „Non-Contact-Mode“ findet typischer Weise in einem Abstand von 10 nm – 100 nm statt und nutzt die van-der-Waals- Wechselwirkung des Oberflächenpotentials aus. Aufgrund der langen Reichweite wird in diesem Modus das Bild deutlich entstellt, die auftretenden Kräfte sind jedoch deutlich geringer als im Kontaktmodus, sodass die Beschädigung empfindlicher Oberflächen auf diese Art deutlich gemindert werden kann. Ausserdem wird das Eindringen in Adsorbate, wie es beim Contact-Mode häufig der Fall ist, vermieden.

Bei Cantilevern mit sehr scharfen Spitzen allerdings besitzt auch der Non-Contact-Mode die Möglichkeit, atomare Auflösung zu erreichen. Die so gemessenen Bilder sind dann sogar repräsentativer als Bilder anderer Modi, da hier die Verformung von Spitze und Oberfläche durch die starken repulsiven Kräfte fehlt. So konnten nur in diesem Modus sogar Vakanzten und atomare Stufen nachgewiesen werden. [MWM02]

Im berührungslosen Modus wird der Cantilever für die Messung in Schwingungen versetzt. Durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche ändert sich dabei die effektive Federkonstante proportional zum Gradienten der Kraft $F' = \partial F / \partial z$ auf $k_{\text{eff}} = k - F'$. Die Resonanzfrequenz des Cantilevers wird dann nach [Wie94] beschrieben durch:

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{F'}{c}}. \quad (3.30)$$

Dies vereinfacht sich für kleine Kraftgradienten näherungsweise zu:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = -\frac{1}{2c} \frac{\partial F}{\partial c}. \quad (3.31)$$

Die Detektion dieser Frequenzänderung geschieht dabei entweder mittels Frequenzmodulation oder durch Messung der Phasen- bzw. Amplitudenänderung während des Anregens

einer Schwingung konstanter Frequenz im Cantilever.

Je nach Beschaffenheit der Probe können an der Wechselwirkung auch elektrostatische oder magnetische Kräfte beteiligt sein und den Einsatz des berührungslosen Modus begünstigen.

3.6.3. Intermittent-Mode

Der „intermittierende Modus“, häufig auch „Tapping-Mode“ genannt, wird der Cantilever ebenfalls zum Schwingen angeregt. Im Gegensatz zum Non-Contact-Mode aber werden beim intermittierenden Modus nicht Frequenzen oberhalb, sondern etwas unterhalb der Resonanzfrequenz angeregt. Die Annäherung an die Probenoberfläche kann dann anhand der abnehmenden Amplitude festgestellt werden. Auf diese Weise ist der intermittierende Modus einfacher zu realisieren als der Non-Contact-Mode, ohne jedoch derart große Kräfte auf die Oberfläche zu übertragen wie der Contact-Mode.

Da das Rasterkraftmikroskop als separates Gerät unter Atmosphäre betrieben wird, findet bei diesen Messungen immer eine Wechselwirkung mit den Luftbestandteilen statt. Sollten durch das adsorbierte Silber also Reaktionen zustande kommen, so können keine AFM-Bilder ohne diesen Einfluss aufgenommen werden. Aus diesem Grund wurden die AFM-Bilder jeweils als letztes nach allen Behandlungsschritten aufgenommen und werden bei den Ergebnissen ebenfalls erst als letzter Schritt einer jeden Versuchsreihe gezeigt.

Kapitel 4.

Probenpräparation

Die in der Einleitung beschriebene Herangehensweise erfordert einige aufwändige Präparationsschritte, welche in diesem Kapitel eingehend beschrieben werden. Zunächst wird dazu die Reinigung der verwendeten Substrate präsentiert, anschließend wird die Herstellung der verschiedenen Proben und Modellsysteme erläutert. Als weitere Behandlungsschritte werden dann die Plasmabehandlung, die Adsorption des Silbers und das Angebot verschiedener Gase gezeigt.

4.1. Substrate

Alle Messungen an den organischen Molekülen wurden auf inerten Goldsubstraten durchgeführt (vgl. [Kla09]). Die Modellsysteme wurden dabei auf Gold-Einkristalle aufgedampft, für Lignin und Zellulose kamen als Substrate goldbedampfte Siliziumsubstrate zum Einsatz. Die Referenzmessungen zur Ratenbestimmung des Elektronenstrahlverdampfers (vgl. Unterabschnitt 2.1.8) wurde auf einem Si(100)-Wafer durchgeführt.

4.1.1. Gold

Die Gold-Einkristalle der Firma MaTecK, Au(100) und Au(111), wurden vor jeder Messung für mindestens 20 min bei 3 kV in $5 \cdot 10^{-6}$ mbar Argon gesputtert (vgl. Unterabschnitt 2.1.7) und anschließend bis auf 1000 K geheizt. Auf diese Weise werden die Reste vorhergegangener Experimente durch das Sputter-Ätzen entfernt und die dabei eingebrachten Oberflächendefekte beim Heizvorgang zumindest zum Teil ausgeheilt (vgl. [HD60]).

Die Vorbereitung der Au/Si-Substrate (präpariert in der Forschergruppe Oberflächenphysik funktioneller Nanostrukturen am Institut für Physik der TU Ilmenau) auf die Beschichtung mit Lignin oder Zellulose bestand aus zwei Schritten. Im ersten Schritt wurden diese Substrate in Piranha-Lösung (auch bekannt als Peroxomonoschwefelsäure) gereinigt, einer Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid im Verhältnis von 1 : 4. Daraufhin wurden die Substrate mit entionisiertem Wasser gespült, um anschließend sofort die Beschichtung mit den entsprechenden Molekülen vorzunehmen.

4.1.2. Silizium

Das Silizium-Substrat wurde auf die maximale Probengröße von 14 mm Durchmesser kreisrund zugeschnitten ist. Vor dem Einschleusen wurde die Probe 15 min in Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Im UHV folgte dann ein Heizen bis auf 1400 K (vgl. [AEHL59]).

4.2. Holzproben

Den Abschluss der Untersuchungen dieser Arbeit bilden die Messungen an Kiefern-Splinthölzern durchgeführt, die in der Abteilung für Holzbiologie und Holzprodukte der Georg-August-Universität Göttingen präpariert wurden. Es wurden dabei sowohl Furniere mit einer Dicke von etwa 1 mm und Kantenlängen von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ als auch Mikrotom-Schnitte mit einer Dicke von $50 \mu\text{m}$ verwendet.

Um grundlegende Erkenntnisse über die Wechselwirkungen von Metallen mit den Holzoberflächen zu erlangen, werden darüber hinaus Messungen an den Hauptbestandteilen von Holz durchgeführt, Lignin und Zellulose. Die Hemizellulose ist wesentlicher weiterer Bestandteil von Holz und als Polymer von Pentosen und Hexosen statt wie die Zellulose nur aus Hexosen aufgebaut. Die Strukturen von Zellulose und Hemizellulose sind damit also zu einem gewissen Teil vergleichbar, sodass von einer Übertragbarkeit der Ergebnisse für Zellulose auf die Hemizellulose ausgegangen werden kann. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Messungen an isolierter Hemizellulose durchgeführt. Harze und sogenannte flüchtige organische Verbindungen („volatile organic compounds“, VOC) werden darüber hinaus im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet, da diese zum größten Teil beim Überführen der Probe ins Vakuum bereits aus der Probe desorbieren.

Die Messungen an den Makromolekülen Lignin und Zellulose sind darüber hinaus schwierig im Hinblick auf den Einfluss der verschiedenen Behandlungsschritte auf die spezifischen chemischen Gruppen zu interpretieren. Dies wird einerseits bedingt durch den komplexen Aufbau. Andererseits kommt es größenbedingt zu einer elektrischen Aufladung während der elektronenspektroskopischen Messungen, die eine Verbreiterung der Valenzbandspektren (vgl. Abschnitt 3.3, Unterabschnitt 3.2.2) verursacht. Um eine differenzierte Interpretation zu ermöglichen werden daher weitere Modellsysteme für beide Makromoleküle auf ihre Wechselwirkungen mit Metallen hin untersucht.

4.3. Lignin

Die Messungen an Lignin wurden mit kommerziellem, organisch gelösten Lignin der Firma Sigma-Aldrich Co. als Ausgangsstoff durchgeführt. Dieses wurde mit etwa 0,5 mg in 10 ml in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst und mittels eines Ultraschallbades (Bandelin, Typ Sonorex Super RK 106) mit einer Betriebsfrequenz von 35 kHz und einer Spitzenleistung von $P_{\text{PMPO}} = 480 \text{ W}$ respektive einer effektiven Leistung von $P_{\text{eff}} = 120 \text{ W}$

für 5 min dispergiert. Diese Lösung wurde dann mittels Rotationsbeschichtung (*engl.* „spin coating“) auf das Au/Si-Substrat aufgebracht. Dazu wurde ein Tropfen der Dispersion von etwa $0,3 \text{ cm}^3$ auf das Substrat gegeben, und dieses anschließend für 120 s bei $17500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ um die Probennormale gedreht (vgl. [SD03]).

Modellsysteme für Lignin

Tabelle 4.1.: Präparationsparameter für die Modellsysteme von Lignin

Stoff	Hersteller	Reinheit	Temperatur	Verdampfungszeit
Zimtalkohol	Sigma-Aldrich Co.	> 97,0 %	40°C	5 min
Coniferylalkohol	Sigma-Aldrich Co.	98,0 %	75°C	5 min
Sinapylalkohol	Sigma-Aldrich Co.	80,0 %	60°C	5 min

Die Modellsysteme für Lignin sind einerseits zwei der natürlichen Präkursoren, Sinapylalkohol und Coniferylalkohol, die damit Monomere des Copolymers Lignin ausmachen. Andererseits wird Zimtalkohol als Modellsystem verwendet, da dies das am einfachsten aufgebaute Molekül aus der Klasse der Phenylpropanoide ist, zu der auch Sinapylalkohol und Coniferylalkohol gehören. In Abbildung 4.1 sind sowohl die drei genannten Modellsysteme (Sinapylalkohol (*b*), Coniferylalkohol (*c*), Zimtalkohol (*d*)) dargestellt, als auch ein beispielhafter Ausschnitt eines Lignin-Moleküls aus Coniferylalkohol-Monomeren. Für einen anschaulichen Vergleich zwischen Polymer-Ausschnitt (a) und Monomer (c), sind die einzelnen Monomere farblich herausgestellt. Die Modellsysteme wurden für die Messungen in der Schleusenkammer mittels des in Unterabschnitt 2.1.12 vorgestellten temperatur-gesteuerten Verdampfers auf die Gold-Einkristalle aufgebracht. Die zu den jeweiligen Molekülen gehörigen Hersteller, Reinheiten und Verdampfer-Parameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

4.4. Zellulose

Die Messungen an Zellulose wurden vorbereitet, indem etwa 0,5 mg mikrokristalliner Zellulose mit einem mittleren Durchmesser von $20 \mu\text{m}$ (Sigma-Aldrich Co.) in 10 ml entionisiertem Wasser gelöst und entsprechend der Vorbereitung des Lignins im Ultraschallbad dispergiert wurde (vgl. Abschnitt 4.3). Diese Dispersion wurde anschließend auf ein gereinigtes Au/Si-Substrat (vgl. Unterabschnitt 4.1.1) mittels Rotationsbeschichtung für 1 min bei 17500 rpm aufgebracht und mittels einer Drehschieberpumpe im Feinvakuum¹ getrocknet.

¹Feinvakuum bezeichnet einen Druck im Bereich von 1 mbar bis 10^{-3} mbar.

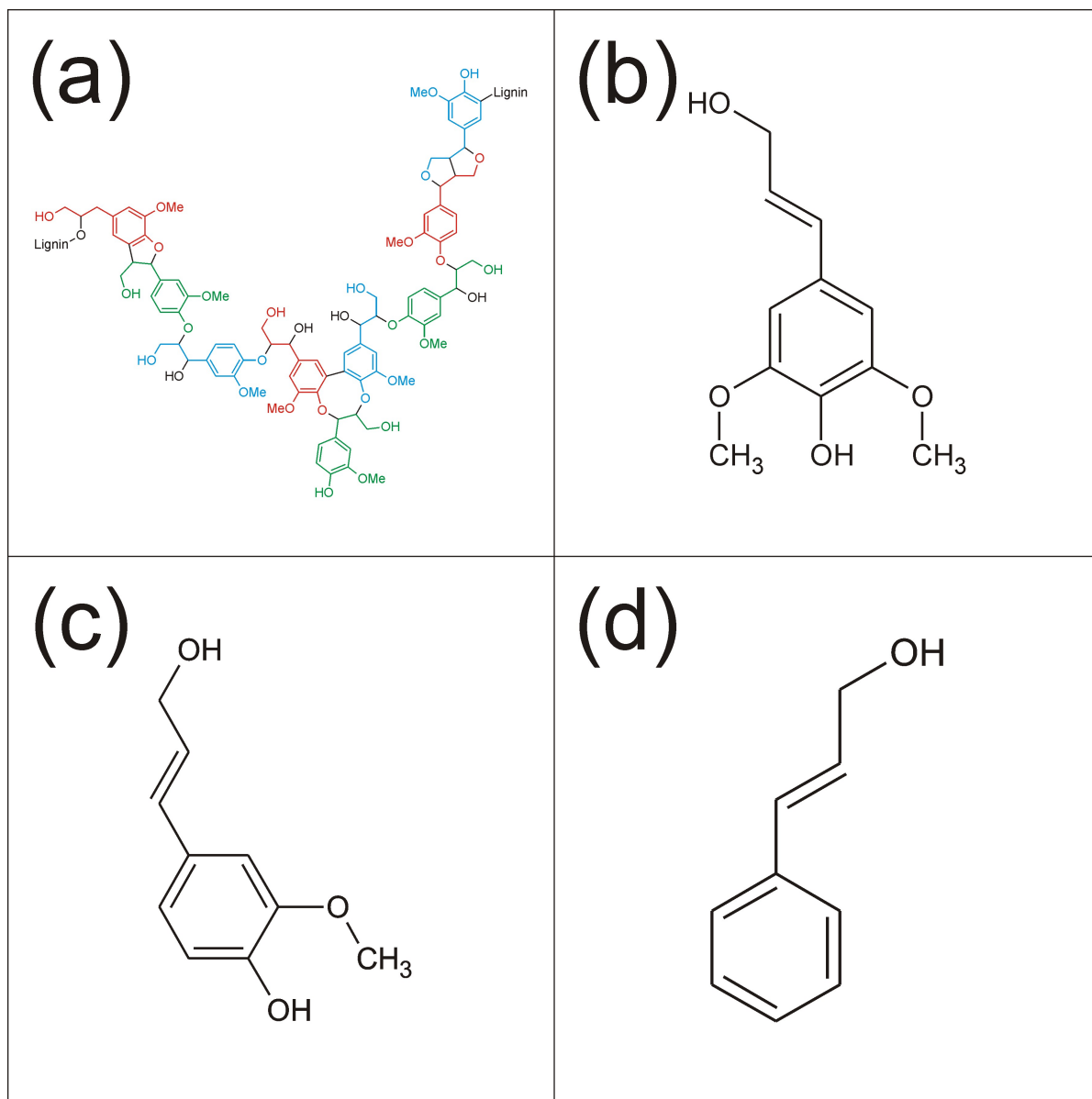


Abbildung 4.1.: Lignin (a) und die zugehörigen Modellsubstanzen Sinapylalkohol (b), Coniferylalkohol (c) und Zimtalkohol (d) [DMWuWMF12]

Modellsysteme für Zellulose

Die Modellsysteme für die polymere Zellulose sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Es kommen das Monomer β -D-(+)-Glukose (a) und das Dimer D-(+)-Cellobiose (b) zum Einsatz. Von den beiden Enantiomeren D-Glukose und L-Glukose kommt nur das rechtsdrehende Isomer natürlich vor und ist dabei ebenfalls optisch rechtsdrehend, wie durch das Prefix „(+)-“ angezeigt wird [N.A63]. Von diesem Enantiomer der Glukose kommen weiterhin zwei Anomere vor, die α -D-(+)-Glukose als Monomer der Stärke und die β -D-(+)-Glukose als Monomer der Glukose. Diese beiden Anomere sind in Abbildung 4.2 (c) abgebildet, in den Experimenten wurde dabei natürlich die β -D-(+)-Glukose (rechts unten im Bild) verwendet.

In Tabelle 4.2 sind die Kenndaten und Verdampfungsparameter zusammengefasst für β -D-(+)-Glukose und D-(+)-Cellobiose, im weiteren Verlauf der Arbeit kurz als Glukose beziehungsweise Cellobiose bezeichnet. In aller Regel gelten Zuckermoleküle als nicht verdampfbar ohne zu zersetzen [HPK04]. Hier allerdings findet eine Sublimation der Glukose- und Cellobiose-Moleküle dank eines Dampfdruckes in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar statt [OS99].

Tabelle 4.2.: Präparationsparameter für die Modellsysteme von Zellulose

Stoff	Hersteller	Reinheit	Temperatur	Verdampfungszeit
Glukose	Sigma-Aldrich Co.	< 99,5 %	140°C	60 s bzw. 24 s
Cellobiose	Sigma-Aldrich Co.	> 99,0 %	190°C	3 min

4.5. Plasmabehandlung

Die verschiedenen Arten von Plasmen lassen sich ihren Elektronentemperaturen T_e und Ionentemperaturen T_i nach unterteilen in

- **Hochtemperatur-Plasmen** mit $T_i \approx T_e \geq 10^7$ K, wie sie z.B. als Fusionsplasmen zum Einsatz kommen,
- **thermische Niedertemperatur-Plasmen** mit $T_i \approx T_e \approx T \leq 10^7$ K, wie z.B. bei einer Lichtbogenentladung und
- **nichtthermische Niedertemperatur-Plasmen** $T_i \approx T \approx 300$ K, $T_i \ll T_e \leq 10^5$ K.

Die Behandlung temperaturempfindlicher organischer Materialien geschieht dabei mittels nichtthermischer Niedertemperatur-Plasmen, um das Werkstück nicht zu zerstören.

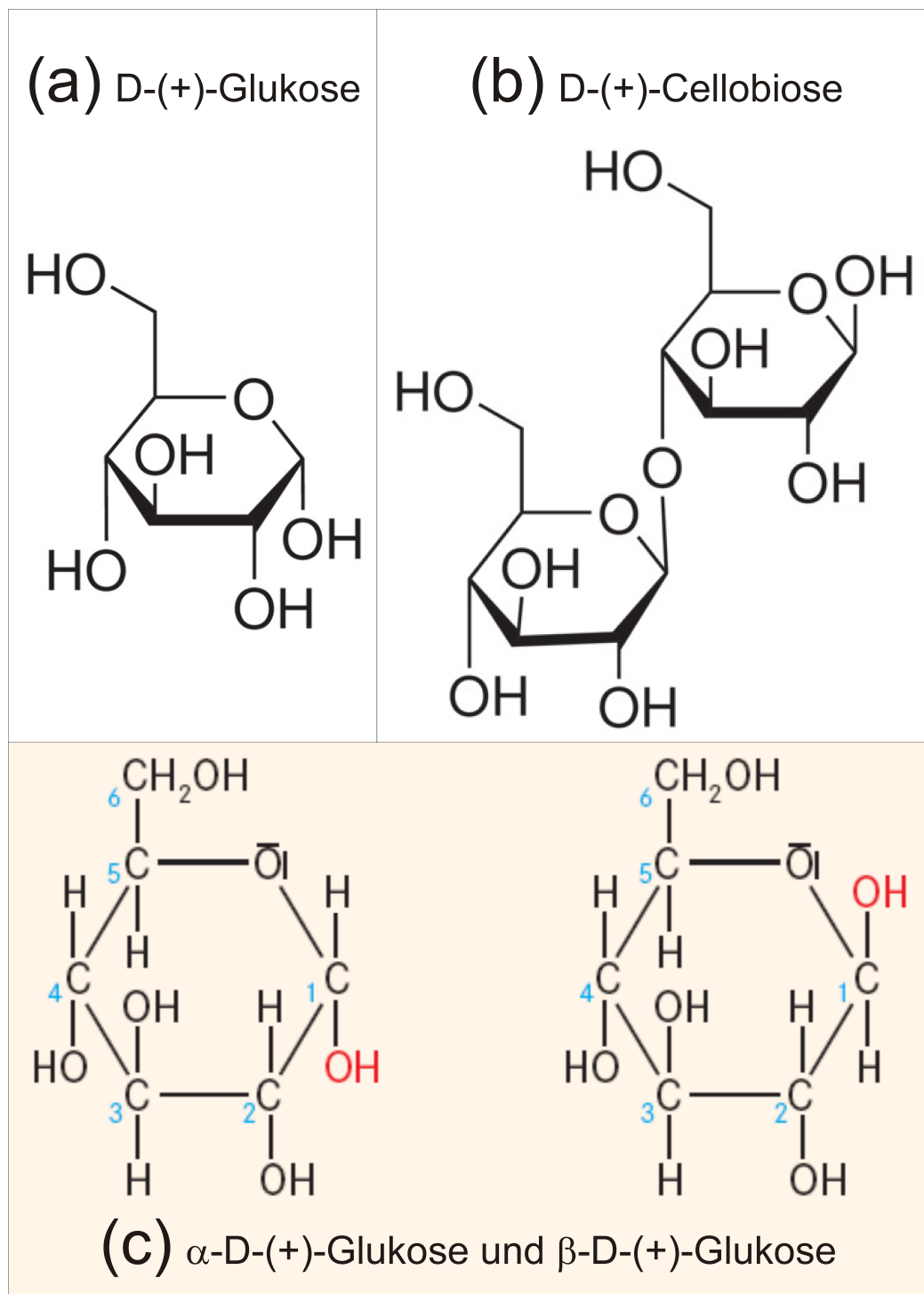


Abbildung 4.2.: Haworth-Strukturformeln für D-(+)-Glukose (a) und D-(+)-Cellobiose (b), sowie einen Vergleich der beiden Anomere von D-Glukose (aus [HHK⁺09])

Diese Art von Plasmen können beispielsweise durch elektrische Gleich- oder Wechselfelder angeregt werden. In der Regel geschieht die Energieeinkopplung dabei kapazitiv („CCP“, *engl.* capacitively coupled plasma) oder induktiv („ICP“, *engl.* inductively coupled plasma), mittels Radiofrequenz- (RF-Plasma) oder Mikrowellen (MW-Plasma), oder auch als dielektrisch behinderte Entladung (DBD, *engl.* dielectric barrier discharge).

Man unterscheidet bei Plasmen verschiedene Entladungstypen, die sich in Abhängigkeit des Prozessgas-Druckes einstellen. Dazu gehören Niederdruckplasmen (ND-Plasma), Atmosphärendruckplasmen (AD-Plasma) bzw. Normaldruckplasmen und Hochdruckplasmen. Da im vorliegenden Fall Hochdruckplasmen technisch irrelevant sind, beschäftigen wir uns im Folgenden ausschließlich mit AD- und ND-Plasmen dielektrisch behinderter Entladungen, wie sie mit dem in Unterabschnitt 2.1.11 vorgestellten Aufbau realisierbar sind.

Die DBD kann dabei in zwei verschiedenen Entladungsmodi betrieben werden, der homogenen Glimmentladung und der filamentierten Entladung [Kog02]. Die filamentierte Entladung zeichnet sich dadurch aus, dass sich Mikroentladungskanäle bilden, sogenannte Streamer. Diese haben typische Lebensdauern von 10^{-8} s und typische Durchmesser von 10^{-4} m [Kog02]. Beide Modi können fließend ineinander übergehen.

4.5.1. Grundgleichungen zur Beschreibung von Plasmen

Es werden alle Plasmen zu Niederdruckentladungen gerechnet, bei denen die mittlere freie Weglänge eines Gasteilchens kleiner als die Debye-Länge λ_D ist. Die Debye-Länge ist dabei diejenige Strecke, innerhalb derer im Plasma das elektrische Feld einer lokalen Überschussladung aufgrund einer Coulomb-Abschirmung durch die freien Elektronen auf das $\frac{1}{e}$ -fache abgeschwächt wird. Für hochfrequente Anregungen ist die Bewegung der Ionen vernachlässigbar, damit reduziert sich aus dem Ansatz des Debye-Hückel-Potentials die Debye-Länge zu [Str11]:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_b T_e}{e^2 n_0}}. \quad (4.1)$$

Eine wichtige Eigenschaft der dielektrisch behinderten Entladung ist die von Irving Langmuir eingeführte Quasineutralität $|\Delta n_e|/n_{e0} \leq \lambda_D/L$ [LT29], bei der die Abweichung in der Dichte der freien Ladungsträger von der exakten Neutralität $n_{e0} = n_{i0}$ nur in einer tolerierbaren Größenordnung im Bereich der Debye-Länge λ_D bezogen auf die charakteristische Länge des Plasmas L abweicht.

Als wichtiges Kriterium ergibt sich dann der Plasmaparameter:

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3. \quad (4.2)$$

Der Plasmaparameter N_D gibt die dabei die Anzahl der Gasteilchen innerhalb der Debye-Kugel, eines kugelförmigen Volumens mit dem Radius der Debye-Länge λ_D an. Es lassen

sich dabei nur Plasmen zünden, wenn der Plasmaparameter $N_D \gg 1$ ist.

Der Ionisationsgrad $X = \frac{n_i}{n_n + n_i}$ eines Plasmas als Verhältnis der Teilchendichte von ionisierten Teilchen n_i zur gesamten Teilchendichte aus neutralen n_n und ionisierten Teilchen lässt sich dabei in Abhängigkeit von der Elektronentemperatur T_e und der Ionisationsenergie W_{ion} mittels der Saha-Eggert-Gleichung bestimmen [KL23, Sah20, Str11]

$$n_e \frac{n_{i+1}}{n_i} = \frac{Z_{i+1}}{Z_i} \frac{2}{\lambda^3} \exp\left(-\frac{\epsilon_{i+1} - \epsilon_i}{kT_e}\right). \quad (4.3)$$

Für schwach ionisierte Plasmen $n_i \approx n_e \ll n$ lässt sich der Ionisationsgrad dabei folgendermaßen beschreiben [HKSS08]

$$\frac{n_e}{n} \approx \frac{2}{3} \frac{1}{\delta_{\text{loss}}} \frac{\tau_e n}{e_0 I_e} \frac{P/V}{n^2}. \quad (4.4)$$

Die Reaktionszeit eines Plasmas um sich auf elektrische Felder einzustellen hängt von der Beweglichkeit der Elektronen ab und wird damit charakterisiert durch die Plasmafrequenz:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e_0^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (4.5)$$

Einfallende elektromagnetische Wellen mit einer Kreisfrequenz $\omega < \omega_p$ werden dabei im Plasma mit der Plasmafrequenz ω_p stark gedämpft, einfallende elektromagnetische Wellen mit $\omega = \omega_p$ werden stark reflektiert [HKSS08].

Durch das Anlegen eines statischen elektrischen Feldes an einen Kondensator lässt sich bei ausreichender Feldstärke ein Plasma in der Form einer Glimmentladung zünden. Die dazu an den Platten angelegte Potentialdifferenz muss größer sein, als die sogenannte Townsend- oder Durchschlag-Spannung U_t , die in der Größenordnung von 400 V liegt. Die dazugehörige Stromstärke der Entladung in Abhängigkeit vom Abstand der Kondensatorplatten wird dabei durch den ersten Townsend-Koeffizienten bestimmt:

$$\alpha = \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dx} = \frac{1}{\lambda_{e,0}} \frac{p}{p_0} e^{-\frac{W_{\text{ion}}}{\lambda_{e,0} e E} \frac{p}{p_0}}. \quad (4.6)$$

Hierbei steht $\lambda_{e,0}$ für die mittlere freie Weglänge von Elektronen bei Normaldruck p_0 , W_{ion} für die Ionisierungsenergie und für die E elektrische Feldstärke. Mit den zusammengefassten Konstanten $C_1 = \frac{1}{\lambda_{e,0} \cdot p_0}$ und $C_2 = \frac{W_{\text{ion}}}{e \cdot C_1}$ sowie dem Emissionskoeffizienten für das Auslösen von Sekundärelektronen γ_{se} lässt sich die Paschenkurve, der Verlauf der Zündspannung in Abhängigkeit vom Abstand der Elektroden und dem vorherrschenden Druck, wie folgt darstellen:

$$U_t = \frac{C_2 p d}{\ln(C_1 p d) - \ln\left(\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma_{\text{se}}}\right)\right)}. \quad (4.7)$$

Daraus folgt das Minimum der Zündspannung als:

$$U_{\min} = \frac{eC_2}{C_1} \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma_{se}} \right). \quad (4.8)$$

4.5.2. Plasma-Diagnostik

Die einfachste Charakterisierung der Grundgrößen einer Plasmabehandlung geschieht mittels elektrischer Messungen. Bei kapazitiver Anregung eines Plasmas sorgt die Debye-Abschirmung für die Ausbildung zweier Randschichten an den Kathoden, wohingegen das Hauptplasma dazwischen potentialfrei ist. Errechnet man allerdings aus dem anregungsbedingten Verschiebungsstrom durch das Plasma die Oszillation der Randschichten und darüberhinaus die dadurch über die an der gesamten Anordnung abfallende Spannung, so erhält man die Strom-Spannungs-Kennlinie des Aufbaus. Dieser entspricht exakt dem Verhalten eines Plattenkondensators, wobei sich das Plasma als einfaches Dielektrikum auswirkt:

$$I_{rf}(t) = C \cdot \frac{d}{dt} U_{rf}(t). \quad (4.9)$$

Anhand einfacher elektrischer Messungen kann damit die in das Plasma eingekoppelte Leistung ermittelt werden [vR83, Non91]. Die gängigsten Methoden hierbei sind nach dem Ansatz von Manley [Man43] aus dem Verschiebungsstrom und dem anliegenden Potential eine Lissajous-Figur zu erzeugen [Kog03a], sowie die Verwendung eines kapazitiven Spannungsteilers [KBK⁺09, Man43].

Ist bei entsprechendem apparativem Aufwand keine Beschränkung auf freigegebene Frequenzen nötig, kann man mittels einer Impedanz-Anpassung einen Betrieb in Resonanz des Gesamtsystems ermöglichen und auf diese Weise die elektrischen Verluste außerhalb des Plasmas minimieren [Nor79].

Die Zusammensetzung des Plasmagases aus reaktiven Spezies kann mit Hilfe eines Massenspektrometers (vgl. Abschnitt 3.4) bestimmt werden [HKSS08].

Desweiteren kann das emittierte Licht analysiert werden, um auf diese Art sowohl die Gaszusammensetzung zu ermitteln, als auch Aussagen über die Anregung des Plasmas treffen zu können. Diese Messmethode wird optische Emissionsspektroskopie („OES“) genannt.

Die simpelste Analyse der OES-Spektren für ein Plasma im thermischen Gleichgewicht besteht darin, Besetzungsdichten aus Boltzmann-Verteilungen zu ermitteln, indem die um Wellenlänge λ , statistisches Gewicht g_k und Übergangswahrscheinlichkeit A_{ki} korrigierten Intensitäten I logarithmiert über der Energie E_k des Ursprungszustands als sogenannter Boltzmann-Plot aufgetragen werden [ZF13]:

$$\left[\ln \frac{I\lambda}{g_k A_{ki}} \right] (E_k). \quad (4.10)$$

Diese Methode funktioniert allerdings nur bei lokalen thermischen Gleichgewichte zuverlässig, d.h. bei Hochdruckplasmen [ZF13] oder wenn das Griem-Kriterium erfüllt ist

(vgl. [Gri64, Gri97]). Bei Atmosphärendruckplasmen hingegen können teilweise erhebliche Abweichungen der ermittelten Temperatur von den tatsächlichen Temperaturen auftreten [JvdM99].

Eine zuverlässigere Methode zur Analyse bei Atmosphären- und Niederdruckplasmen ist das Anpassen simulierter Spektren an die Messdaten unter Beachtung einer im Vorfeld vermessenen Spaltfunktion des Spektrometers [Hir02]. Aus dem simulierten Spektrum können dann die Intensitäten charakteristischer Linien ermittelt werden [PAV⁺05]. Für Stickstoff beispielsweise können hier die folgenden drei Linien verwendet werden:

$$\text{N}_2 (\text{C}^3\Pi_u, \nu = 0) \rightarrow \text{N}_2 (\text{B}^3\Pi_g, \nu = 0) \quad \lambda = 337,1 \text{ nm}, \quad (4.11)$$

$$\text{N}_2^+ (\text{B}^2\Sigma_g^+, \nu = 0) \rightarrow \text{N}_2^+ (\text{X}^2\Sigma_g^+, \nu = 0) \quad \lambda = 391,4 \text{ nm}, \quad (4.12)$$

$$\text{N}_2 (\text{C}^3\Pi_u, \nu = 2) \rightarrow \text{N}_2 (\text{B}^3\Pi_g, \nu = 5) \quad \lambda = 394,3 \text{ nm}. \quad (4.13)$$

Aus den Intensitätsverhältnissen dieser Linien $R_{391/337}$ und $R_{391/394}$ können dann die elektrischen Feldstärken [PAV⁺05, Pan06, PAV⁺06] und die Elektronentemperatur bestimmt werden [Fan06, BFW01]. Aus dem Abfall der Linienintensität in den Rotationsbanden dieser Übergänge im Stickstoffmolekül kann dann weiterhin die Rotations- temperatur ermittelt werden [BFW01]. Da die hohe Stoßrate zwischen den Gasteilchen im Atmosphärendruckplasma einen schnellen Ausgleich der rotatorischen und translatorischen Gastemperaturen im Vergleich zu den Anregungszeiten im Plasma bewirkt, kann von näherungsweise äquivalenten Temperaturen $T_{\text{trans}} \approx T_{\text{rot}}$ ausgegangen werden [Hir02].

Als weitere Möglichkeit zur Plasmadiagnostik kann ein kugel- oder zylinderförmiger Probekörper mit isolierter Zuleitung als sogenannte Langmuir-Sonde verwendet werden. Hält man die Elektronen durch das Anlegen einer geeigneten Spannung fern, so erhält man für kalte Plasmen aus dem Sättigungsstrom und der Strom-Spannungs-Kennlinie anhand des Child-Langmuir- bzw. Raumladungsgesetzes die Elektronentemperatur und die Ionendichte [Str11]. Nachteilig hierbei ist allerdings, dass es sich damit um eine invasive Methode handelt, welche das Plasma durch die Messung beeinflusst [BBKA01].

4.5.3. Charakterisierung des Plasmas beim verwendeten Aufbau

Die Plasmabehandlung der Proben wurde mit dem in Unterabschnitt 2.1.11 beschriebenen Aufbau als dielektrisch behinderte Entladung durchgeführt (vgl. [KEE99, Kog03b, Kog07]). Das Plasma wurde durch Hochspannungspulse mit einer Amplitude von $U_{\text{max}} = 11 \text{ kV}$, einer Pulswiederholrate von $f = 10 \text{ kHz}$ und einer Pulsdauer von $t_p = 600 \text{ ns}$ gezündet (vgl. [LN01]). Es wurde dazu eine mittlere Leistung von $\bar{P} = 2 \text{ W}$ übertragen, was für die verwendeten Substrate eine Leistungsflächendichte von etwa 1 W/cm^2 ergibt. Bei einer Plasmabehandlungsdauer von $0,5 \text{ s}$ beträgt die übertragene Gesamtenergie 1 J mit einer Energieflächendichte von $0,5 \text{ J/cm}^2$. Die Temperaturerhöhung sollte dabei unterhalb von 10 K liegen [Kog03a]. Ein zum verwendeten Aufbau äquivalentes System ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die weiteren Teile dieser Abbildung

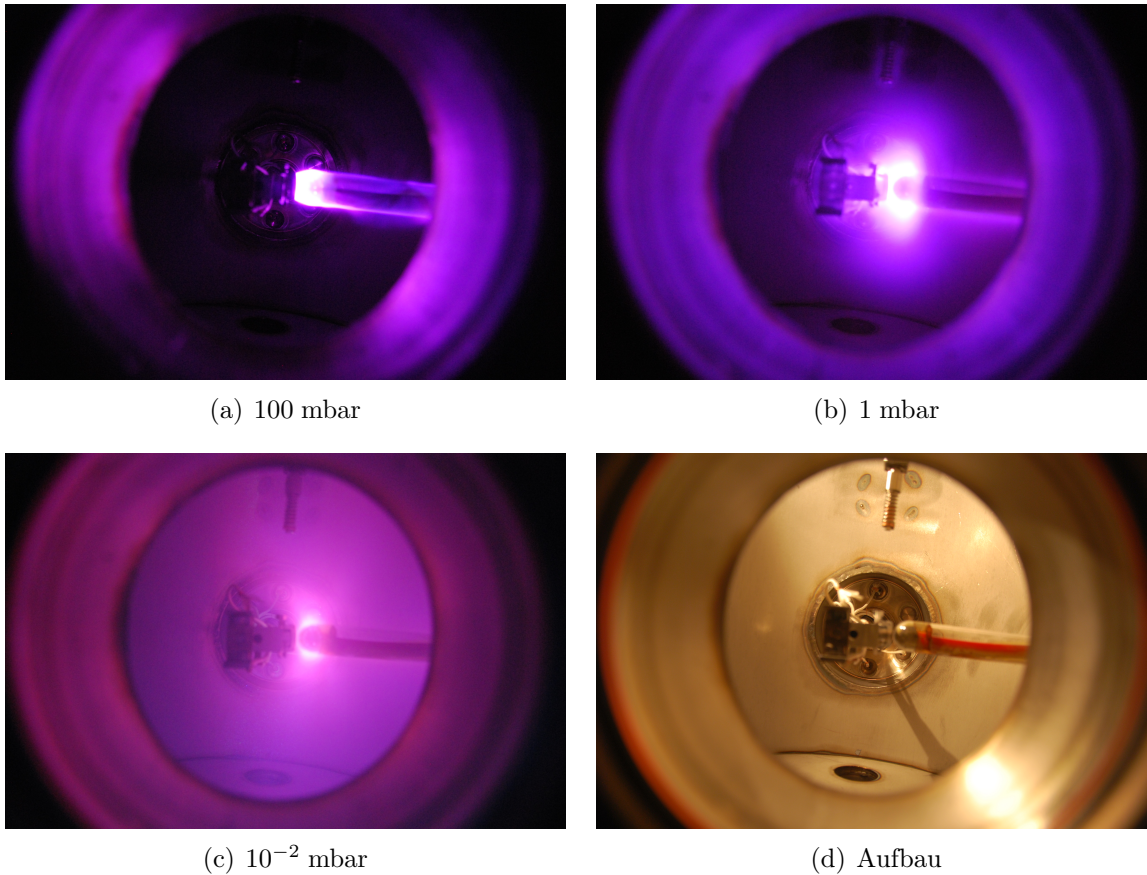


Abbildung 4.3.: Plasmabehandlung einer Probe bei verschiedenen Drücken

zeigen Fotos dieses Aufbaus während der Plasmabehandlung in Luft bei verschiedenen Drücken $p \in \{100 \text{ mbar}, 1 \text{ mbar}, 10^{-2} \text{ mbar}\}$. Man erkennt, dass im Bereich des Normaldrucks die Entladung etwa auf den Raum zwischen der Plasmaelektrode (ein Glaskorpus als Dielektrikum mit einem Messingkopf als Elektrode, vgl. Abbildung 4.3) und der Probe beschränkt bleibt, wobei der starke Kontrast durch die filamentierte Entladung ein Überblenden der Kamera verursacht. Bei Drücken im Grobvakuum bis Feinvakuum hingegen breitet sich die nun homogene Entladung entsprechend der mit fallendem Druck wachsenden mittleren freien Weglängen der Gase im Vakuumrezipienten aus.

Die Bestimmung der Temperaturen im Plasma wurde von Joanna Hirschberg mittels OES an einem Echelle-Spektrometer vom Typ ARYELLE Butterfly der Firma Lasertechnik Berlin durchgeführt (vgl. [Hir02]), die Rotationstemperaturen wurden mittels des Simulationsprogramms „SpecAir“ [Lau02] ermittelt, wobei die Fehlerwerte nach [SFGF05] ermittelt wurden. In Abbildung 4.4 sind der gemessene Stickstoffübergang aus 4.11 bei 337,1 nm (blaue Linie) und das dazugehörige, simulierte Spektrum (rote Linie) aufgetragen. Anhand dieser Simulation konnten eine mittlere Rotationstem-

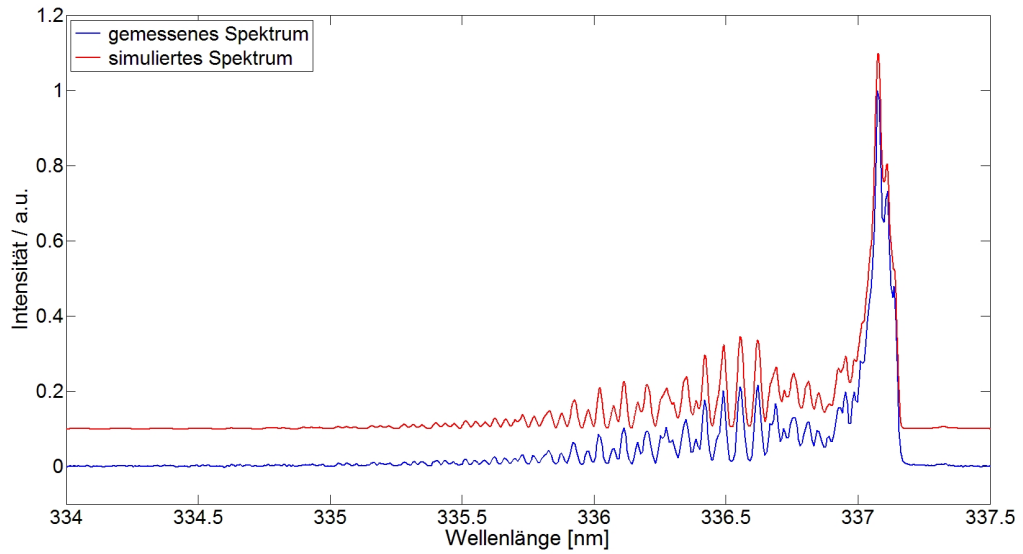


Abbildung 4.4.: Gemessenes OES-Spektrum (blaue Linie) und dazugehörige Simulation (rote Linie) des Plasmas über einem Kiefernsplintholzfurniers

peratur von $\bar{T}_{\text{rot}} = 290 \pm (40 \cdots 90)$ K und eine maximale Rotationstemperatur von $\hat{T}_{\text{rot}} = 310 \pm (40 \cdots 90)$ K bestimmt werden.

Die Vibrationstemperaturen wurden aus dem OES-Spektrum analog zur Bestimmung der Rotationstemperaturen anhand der Stickstoffübergänge 357,6 nm und 353,6 nm ausgewertet. Die mittlere Vibrationstemperatur betrug hier $\bar{T}_{\text{vib}} = 2450 \pm (50 \cdots 180)$ K. Die Elektronentemperatur wurde aus dem Intensitätsverhältnis $R = I_{391}/I_{337}$ der Emissionslinien bei 337,1 nm und 391,4 nm mit der Methode nach Fantz (vgl. [Fan06]) bestimmt. Dabei wurde das Programm BOLSIG+ verwendet [HP05], um aus der Lösung der Boltzmann-Gleichung für Elektronen in schwach ionisierten Gasen die Elektronenenergie-Verteilungsfunktion (*engl.* „electron energy distribution function“, EEDF) zu bestimmen, hieraus ergeben sich mittlere Elektronenenergien von $\bar{E} = 9,4$ eV, entsprechend einer mittleren Elektronentemperatur von $\bar{T} = 1,1 \cdot 10^5$ K.

4.6. Metalladsorption

Die Adsorption von Silber (Sigma-Aldrich Co., 90 %) wurde mittels des Elektronenstrahlverdampfers durchgeführt. Dazu wurde eine Beschleunigungsspannung von $U = 800$ V angelegt und auf einen Ionenflux von $1 \mu\text{A}$ geregelt, der ein Maß für die Anzahl der pro Sekunde auf die Oberfläche treffenden Silberatome ist. Die bei allen Experimenten verwendete Verdampfungszeit von 8 min ergab auf einem gereinigten Si(100)-Wafer (vgl. Unterabschnitt 4.1.2) anhand Gleichung 3.15 eine Schichtdicke von etwa

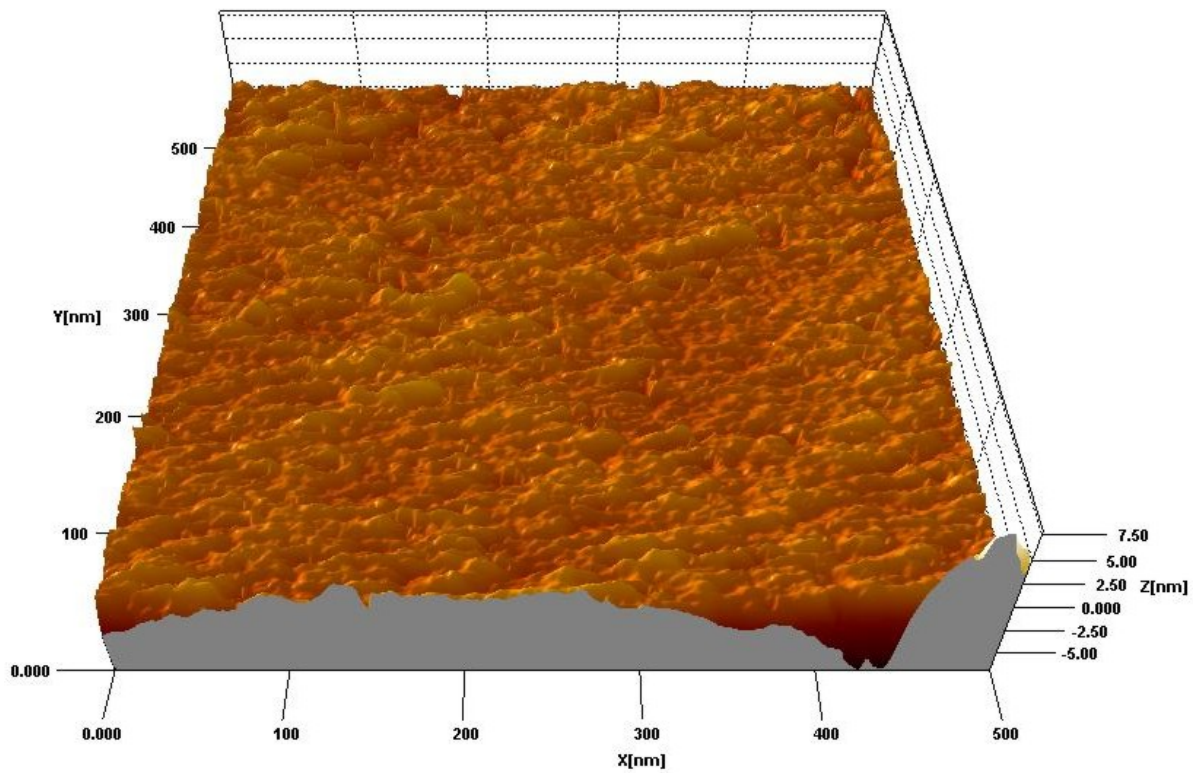


Abbildung 4.5.: AFM-Aufnahme einer Ag-Schicht auf Si(100)

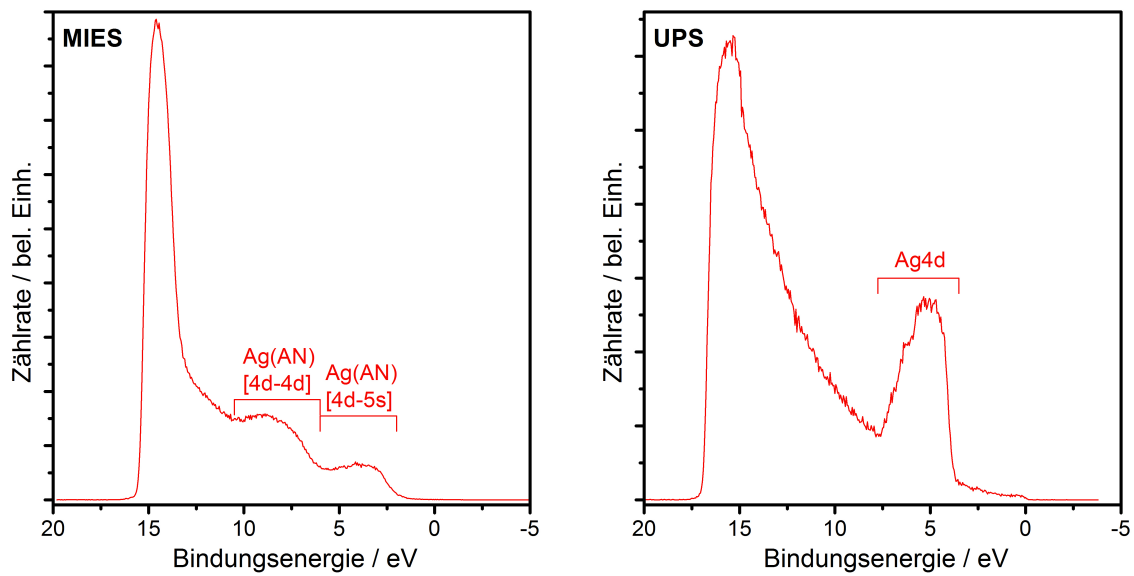


Abbildung 4.6.: MIES- und UPS-Spektren der Silber-Referenzschicht

1,8 nm. Im Vergleich mit der Gitterkonstanten von Silber von 0,4086 nm [WV70], ergibt das eine Schicht von 4,4 MLE („Monolagenequivalent“). Bei einem Haftkoeffizienten von annähernd 1 für die Adsorption von Metallen auf Metallsubstraten bzw. dem hier verwendeten Halbleiter-Substrat Si(100) entspricht dies einer Verdampfungsrate von 0,23 nm min⁻¹. Die Formel für die Schichtdickenbestimmung gilt allerdings nur bei homogenen, geschlossenen Filmen (vgl. Unterunterabschnitt 3.2.1.2), daher ist in Abbildung 4.5 eine AFM-Aufnahme der Silber-Referenzschicht auf Silizium gezeigt. Die Oberfläche weist Rauigkeiten mit Höhen von weniger als 1 nm auf, die aus der begrenzten Auflösung des Mikroskops stammen. Für die Silberschicht bedeutet das einen Wachstumsmodus nach Frank-van-der-Merwe [FvdM49a, FvdM49b, FvdM49c]. Das UPS-Spektrum in Abbildung 4.6 reproduziert sehr gut die Ag4d-Struktur bei etwa 7 eV (vgl. [SKK01]). Das MIES-Spektrum besteht anders als das UPS-Spektrum aus einer sehr breiten Struktur mit einem Maximum bei 2,8 eV durch einen AN-Prozess mit zwei Elektronen aus dem Ag5s-Orbital und einer zweiten Struktur um 7 eV durch einen AN-Prozess mit je einem beteiligten Elektron aus dem Ag4d- und dem Ag5s-Orbital (vgl. [SKK01]). Das XPS-Detailspektrum der Ag3d-Region in Abbildung 4.7 mit zwei Anteilen, die durch die Spin-Bahn-Kopplung zustande kommen. Bei 372,4 eV findet sich der Ag3d_{5/2}-Peak, bei 378,3 eV der Ag3d_{3/2}. Das Flächenverhältnis von 3 : 2 zwischen dem Ag3d_{5/2}- und dem Ag3d_{3/2}-Peak der Doppellinie entspricht den dazugehörigen Multiplizitäten $M = 2n + 1$, $n \in \{5/2, 3/2\}$. Die Untergrundkorrektur mittels einer Kombination von Shirley- und linearem Untergrund korrigiert den Bereich zwischen den beiden Silber-Peaks, sowie die hochenergetische Einsatzkante nur unzulänglich. Im Vergleich mit dieser Referenzmessung jedoch sollten weitere Anteile in den Ag3d-Spektren der folgenden Messungen zumindest qualitativ gut zu identifizieren sein.

4.7. Gasangebote

Der Einlass von Argon (Linde Gase, 99,999 %) und entionisiertem Wasser, das im Verlauf der Arbeit nur kurz als H₂O oder „Wasser“ bezeichnet wird, geschah über einen eigenen Einlass für jedes der beiden Gase (vgl. Unterabschnitt 2.1.9). Die Reinheit der Gase wurde dabei während des Einlassens mittels QMS kontrolliert (vgl. Unterabschnitt 2.1.5).

Die Ergebnisse der beschriebenen Behandlungsschritte und der im vorherigen Kapitel vorgestellten Messmethoden sollen nun eingehend beleuchtet werden. Analog zur obigen Darstellung sind die Ergebnisse dabei für Lignin, Zellulose und Holz in einzelne Kapitel aufgeteilt.

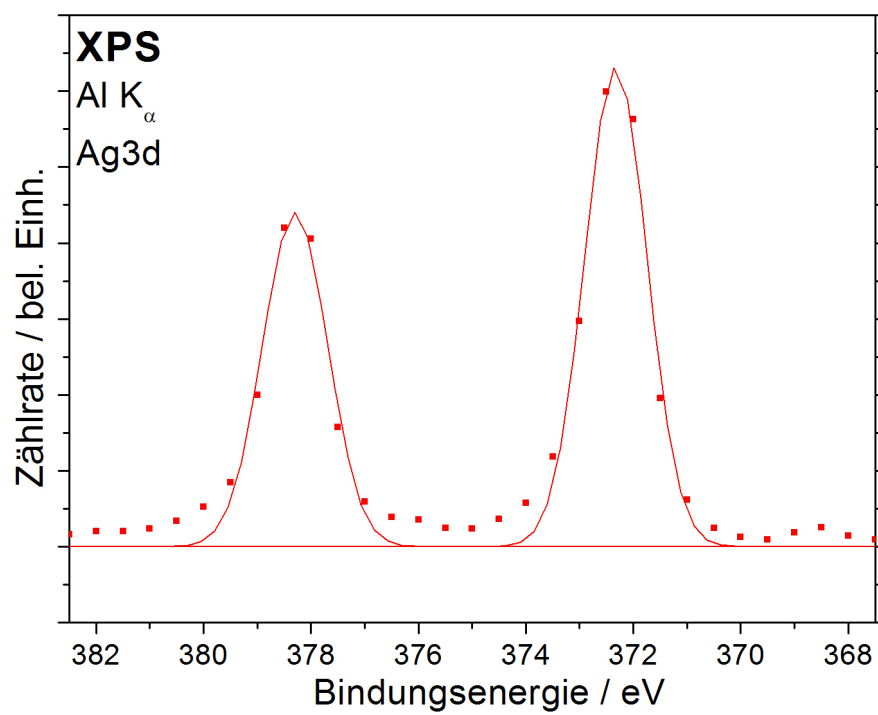


Abbildung 4.7.: XPS-Ag3d-Spektrum der Silber-Referenzschicht

Kapitel 5.

Messungen an Lignin und seinen Modellsystemen

Die Messungen an Lignin und seinen Modellsystemen wurden vergleichbar zur Arbeit von Klarhöfer [Kla09] in der Reihenfolge vom kleinsten Modellsystem bis zum Makromolekül durchgeführt. Die in diesem Kapitel gezeigten AFM-Messungen wurden maßgeblich von Lienhard Wegewitz durchgeführt. Der Auswertung der XPS-Detailspektren des C1s-Orbitals sind aufgrund der unter der Auflösungsgrenze nach der Definition des Sparrow-Kriteriums [Spa16] liegenden Abstände der einzelnen, an der Struktur beteiligten Gauß-Kurven einige Annahmen zugrunde gelegt. Zum einen ist von einer vergleichbaren Halbwertsbreite („FWHM“, *engl.* Full Width at Half Mean) auszugehen, da die Elektronen aus dem gleichen Orbital in organischen Verbindungen stammen, sodass der Einfluss der unterschiedlichen chemischen Bindungen nach Aussage der Literatur nur einen geringen Einfluss auf die Verbreiterung hat [Kla09, BB92]. Im Gegensatz zu aktuellen, hochauflösenden Apparaturen zur XPS-Analyse ist bei der verwendeten Anlage die Verbreiterung der gemessenen Strukturen durch den Analysator derart groß, dass der Lorentz-Anteil aufgrund der natürlichen Linienbreite demgegenüber vernachlässigbar ist. Anstatt eines Voigt-Profiles, das eine Faltung aus Lorentz- und Gauß-Kurve darstellt, wird für die Auswertung hier ein reines Gauß-Profil verwendet. Darüber hinaus sind die Abstände der Bindungsenergien ΔE_B für die einzelnen Anteile anhand der Literaturwerte [Kla09, DG78a, DG78b] wie in Tabelle 5.1 festgelegt. Die vierte Struktur gehört als sog. „shake-up“-Struktur dabei zu einem Satelliten, dessen beteiligte Elektronen während der Photoemission einen Teil ihrer Energie in die Anregung eines Plasmons verloren haben und aus diesem Grund bei scheinbar zu großen Bindungsenergien liegen [HG91b, EK85]. Bei den vorliegenden Systemen können diese Plasmonen entweder innerhalb der aromatischen Ringe in der Form $\pi \rightarrow \pi^*$ angeregt werden [Kla09], oder im adsorbierten Silber, nachdem sich metallische Bänder in Clustern, Partikeln oder näherungsweise geschlossenen Schichten ausgebildet haben.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden alle Spektren zur besseren Übersicht zwischen den jeweiligen Messreihen einheitlich dargestellt. Alle XPS-Messdaten sind nach dem Abzug eines linearen Untergrundsignals als Punkte dargestellt, wohingegen die Ausgleichskurven sowie die beteiligten Gauß-Kurven mit durchgehenden Linien eingezeichnet

Tabelle 5.1.: Bindungsabstände für die Anteile in den XPS-C1s-Detaillspektren

Bindungsenergie	ΔE_B	Zuordnung zur Bindung des beteiligten Kohlenstoffatoms
285,0 eV	0,0 eV	aliphatische C–C und C–H - Bindungen sowie aromatische C–C - Bindungen
286,5 eV	1,5 eV	C–O - Bindungen in Alkohol- und Alkoxygruppen
287,9 eV	2,9 eV	C=O - Bindungen in Carbonylgruppen
291,5 eV	6,5 eV	Shake-up

net sind. Alle MIES- und UPS-Spektren sind mit den Originaldaten als Liniendiagramme aufgetragen. Die Farben der XPS-, MIES- und UPS-Spektren sind anhand des letzten Behandlungsschrittes gewählt. Die Spektren aller frisch präparierten organischen Schichten sind mit schwarzer Farbe gezeichnet, nach einer Plasmabehandlung wurde violett gewählt, nach Silberadsorption rot und nach Wasserangebot blau. Insgesamt zwei Ausnahmen weichen von dieser Codierung in der Farbwahl ab, um jeweils eine Information speziell unterscheiden zu können. Dies wird an gegebener Stelle entsprechend beschrieben.

5.1. Zimtalkohol

Die Zimtalkoholschichten wurden wie in Abschnitt 4.3 beschrieben auf gereinigten Goldsubstraten präpariert. Da die AFM-Messungen an Atmosphäre stattfanden, werden die Ergebnisse zur Silberadsorption direkt mit dem Einfluss eines anschließenden Wasserangebots präsentiert. Die wesentlichen Inhalte dieses Abschnitts sind bereits in [DMWuWMF12] und [DHVMF12] publiziert.

5.1.1. Koadsorption von Silber und Wasser auf Zimtalkohol

In Abbildung 5.1 sind die MIES- und UPS-Spektren einer Zimtalkoholschicht wie präpariert (schwarze Linien), nach der Adsorption von Silber (rote Linien) und nach anschließendem Wasserangebot (blaue Linien) dargestellt. Die schwarze Kurve der frisch präparierten Zimtalkoholschicht reproduziert sehr gut die Messungen aus der Literatur [Kla09], deren Zuordnung im Vergleich zu den Strukturen von Benzol und Phenol in Tabelle 5.2 aufgetragen sind (vgl. [KKA⁺81]). Nach dem Angebot von 4,4 MLE zeigt sich im MIES-Spektrum (rote Linie) nur eine leichte Verbreiterung der Strukturen des Zimtalkohols, aber keine signifikanten Anteile der Strukturen von Silber (vgl. Abschnitt 4.6). Im UPS-Spektrum dagegen sind bereits Anteile der Ag4d-Struktur um 5 eV Bindungs-

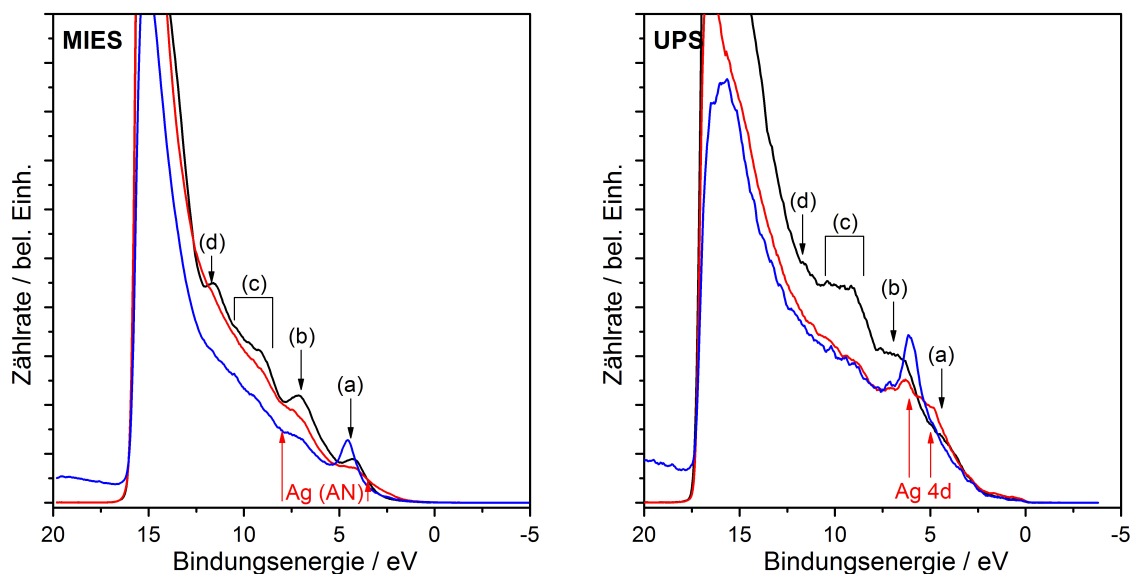


Abbildung 5.1.: MIES- und UPS-Spektren einer Zimtalkoholschicht wie präpariert (schwarze Linien), nach der Adsorption von Silber (rote Linien) und nach anschließendem Wasserangebot (blaue Linien)

Tabelle 5.2.: Zuordnung der Valenzbandstrukturen von Zimtalkohol im Vergleich zu den Strukturen von Benzol und Phenol [Kla09, KKA⁺81]

Marke	Bindungsenergie	zugehöriges MO in Benzol	zugehöriges MO in Phenol
a	4,4 eV	C1e _{1g} (π CH)	C3a'', C4a''
b	7,0 eV	C3e _{2g} (σ CH) C1a _{2u} (π CH)	C21a', C20a' und C19a' C2a''
c	8,5 eV-10,5 eV	C3e _{1u} (σ CH), C1b _{2u} (σ CC), C2b _{1u} (σ CH)	C1a'', C18a', C17a' und C16a'
d	11,7 eV	C3a _{1g} (σ CH)	C15a' und C14a'

energie zu sehen. Dies deutet auf einen oberflächennahen Adsorptionsplatz des Silbers hin, der gerade tief genug liegt um die Silberstrukturen im MIES abzuschirmen.

Nach dem Angebot von 1000 L Wasser (1 Langmuir entspricht einem Gasangebot von $1 \cdot 10^{-6}$ torr für 1 s) findet sich eine deutliche Steigerung der Intensität des Ag4d-Anteils mit höherer Bindungsenergie im UPS-Spektrum (blaue Linie). Gleichzeitig taucht eine neue Struktur im MIES-Spektrum bei 4,6 eV auf, was sehr gut der Position des Ag4d-Anteils mit niedrigerer Bindungsenergie im AD-Prozess entspricht. Das Auftreten einer sichtbaren AD-Struktur bei Metallen wie Silber mit einer Austrittsarbeit größer als 3,5 eV ist aber in aller Regel sehr viel unwahrscheinlicher als der AN-Prozess, sodass dieser im vorliegenden Fall durch einen noch weiter zu untersuchenden Prozess unterdrückt sein muss. Dies kann der Fall sein, wenn keine Wechselwirkung der Silberatome untereinander stattfindet, sodass sich die für den AN-Prozess benötigten Ag4d- und Ag5s-Bänder nicht ausbilden können. Als zweite Möglichkeit kann dies ein Indiz auf eine spezielle Strukturierung der Oberfläche sein. Für Magnesium-Cluster auf einem Magnesiumoxid-Einkristall wurde von Stracke gezeigt, dass die unter 45° einfallenden metastabilen Helium-Atome über einer isolierenden Oberfläche aufgrund der fehlenden Zustandsdichte im Bereich des He2s-Orbitals keinen resonanten Transfer ausführen können [Str00]. Daher erreichten im genannten Fall die Helium-Atome die Mg-Cluster ohne vorher ionisiert zu werden, sodass der AD-Prozess mit höherer Wahrscheinlichkeit als der AN-Prozess auftreten konnte. Für die gezeigte Messung an silberbedecktem Zimtalkohol nach einem 1000 L Wasserangebot könnte dies der Fall sein, wenn die Silberatome zu Clustern agglomerieren. Beide möglichen Erklärungen beinhalten jedoch eine Umstrukturierung der adsorbierten Silberatome auf der Oberfläche des Zimtalkoholfilms. Weitere MIES-/UPS-Messungen haben gezeigt, dass diese Prozesse erst beim Angebot von Wasser auftreten und die diskutierte Struktur bei einem weiteren Angebot von Wasser wieder aus dem MIES-Spektrum verschwindet.

Abbildung 5.2 zeigt das XPS-Detailspektrum des C1s-Bereichs für die frisch präparierte Zimtalkoholschicht. Die Literaturspektren werden vergleichsweise gut reproduziert [Kla09], wobei der Anteil des oxidierten Kohlenstoffs anhand der Differenz der Bindungsenergie zum aromatischen Kohlenstoffanteil zu Carbonylgruppen gehören muss, statt zu Alkoholgruppen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Zimtalkohol während des Verdampfens zum Zimtaldehyd umgewandelt sein könnte. Die XPS-C1s-Detailspektren nach dem Aufdampfen von Silber in Abbildung 5.3 und dem anschließenden Angebot von 1000 L Wasser in Abbildung 5.4 zeigen, dass die Propanol- und die Propanalgruppen während der weiteren Behandlungsschritte nicht beeinflusst wird. Diese Aussage wird von den gleich bleibenden O1s-Detailspektren in Abbildung 5.5 unterstützt. Die aromatischen und aliphatischen Kohlenstoffgruppen nehmen jedoch während des Silberbedampfens leicht (vgl. Abb. 5.3) und während des anschließenden Wasserangebots sehr stark ab (vgl. Abb. 5.4). Die silberbedeckte Zimtalkoholschicht zeigt also einen starken Einfluss des Wasserangebots auf den aromatischen C₆-Ring.

Die Ergebnisse der Auswertung aller in 5.1.1 gezeigten XPS-C1s-Detailspektren sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Diese Spektren gehören zu den in [DHVMF12]

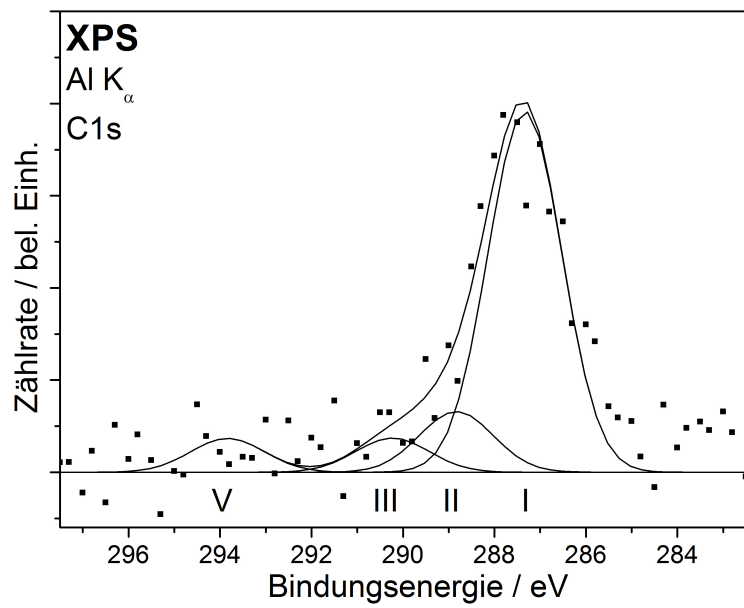


Abbildung 5.2.: XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht wie präpariert

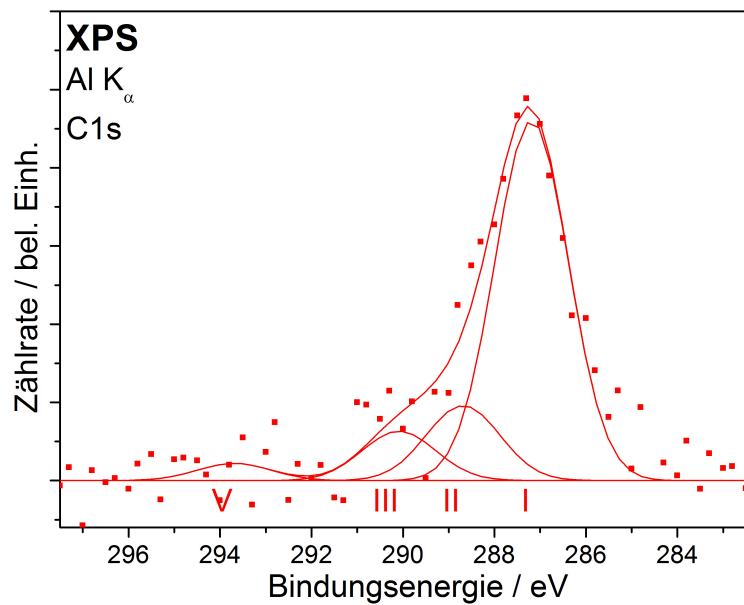


Abbildung 5.3.: XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach der Adsorption von Silber

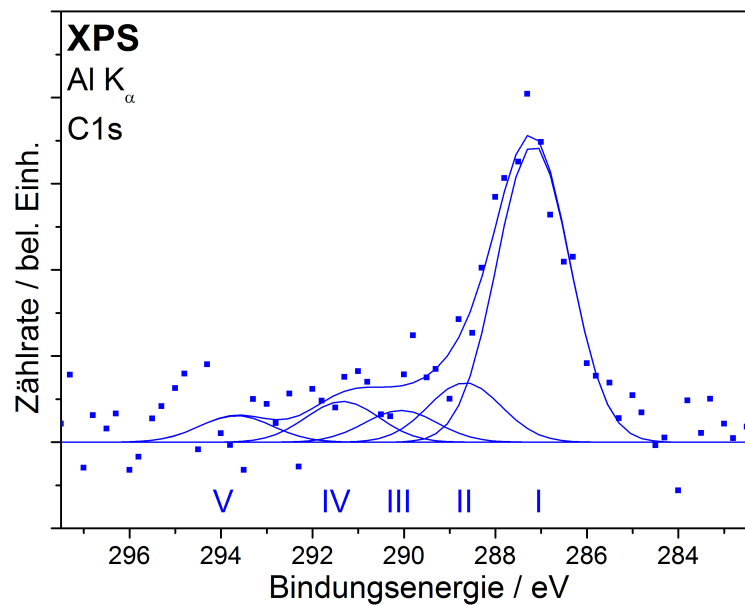


Abbildung 5.4.: XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach der Adsorption von Silber und darauffolgendem Wasserangebot

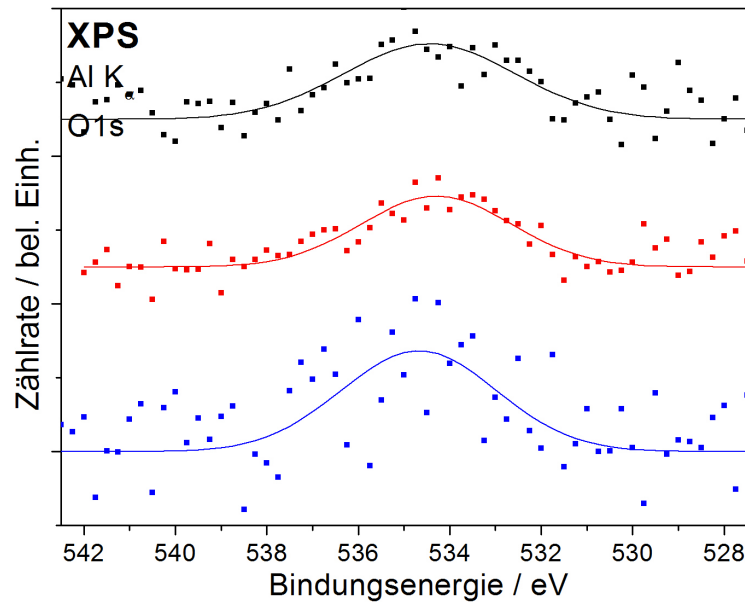


Abbildung 5.5.: XPS-O1s-Spektren einer Zimtalkoholschicht wie präpariert (schwarze Linien und Punkte), nach der Adsorption von Silber (rote Linien und Punkte) und anschließendem Wasserangebot (blaue Linien und Punkte)

Tabelle 5.3.: XPS-Ergebnisse für die C1s-Region während der Koadsorption von Wasser und Silber auf Zimtalkohol aus 5.1.1

System C1s				
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Zimalkohol	I	74 %		285,0 eV	C–C
	II	12 %		286,5 eV	C–O
	III	7 %	1,90 eV	287,9 eV	O–C–O,C=O
	IV	0 %		-	O–C=O
	V	7 %		291,5 eV	Shake-up
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Silber auf Zimalkohol	I	72 %		285,0 eV	C–C
	II	15 %		286,5 eV	C–O
	III	10 %	1,90 eV	287,9 eV	O–C–O,C=O
	IV	0 %		-	O–C=O
	V	3 %		291,5 eV	Shake-up
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Wasser und Silber auf Zimalkohol	I	65 %		285,0 eV	C–C
	II	13 %		286,5 eV	C–O
	III	7 %	1,88 eV	287,9 eV	O–C–O,C=O
	IV	9 %		289,2 eV	O–C=O
	V	6 %		291,5 eV	Shake-up

gezeigten Messungen. Zum Vergleich dazu sind in Tabelle 5.4 die detaillierten Ergebnisse aus [DMWuWMF12] aufgetragen. Alle Positionen (in den Tabellen mit „Energie“ bezeichnet) sind auf den Literaturwert der Bindungsenergie für Graphit normiert um eventuelle Aufladungseffekte zu kompensieren.

Die XPS-Detaillspektren des Ag3d-Bereichs der silberbedeckten Zimtalkoholschicht vor (Abbildung 5.6) und nach dem Angebot von 1000 L Wasser (Abbildung 5.7). Die silberbedeckte Zimtalkoholschicht zeigt für die Ag3d-Struktur die gleiche Doublette wie die Silber-Referenzschicht (vgl. Abbildung 4.7), mit der gleichen Problematik bei der Untergrundkorrektur. Nach dem Wasserangebot jedoch scheint sich im Vergleich eine geringe Änderung in den Flanken auf der hochenergetischen Seite beider Bestandteile der Doppellinie zu zeigen. Aufgrund der Schwierigkeiten mit der Untergrundkorrektur wird der Anteil dieser Zustände bei der quantitativen Auswertung etwas überschätzt. Qualitativ lässt sich zumindest anhand der Verschiebung zu größeren Bindungsenergien ausschließen, dass es sich bei diesem Zustand um eins der typischen Silberoxide AgO oder Ag₂O handelt [WH94]. Nach weiterem Wasserangebot scheint dieser zusätzliche Silberzustand wieder zu verschwinden, ebenso wie die im MIES gefundene Silber-AD-Struktur.

Da eine chemische Änderung der silberbedeckten Zimtalkoholschicht während des Was-

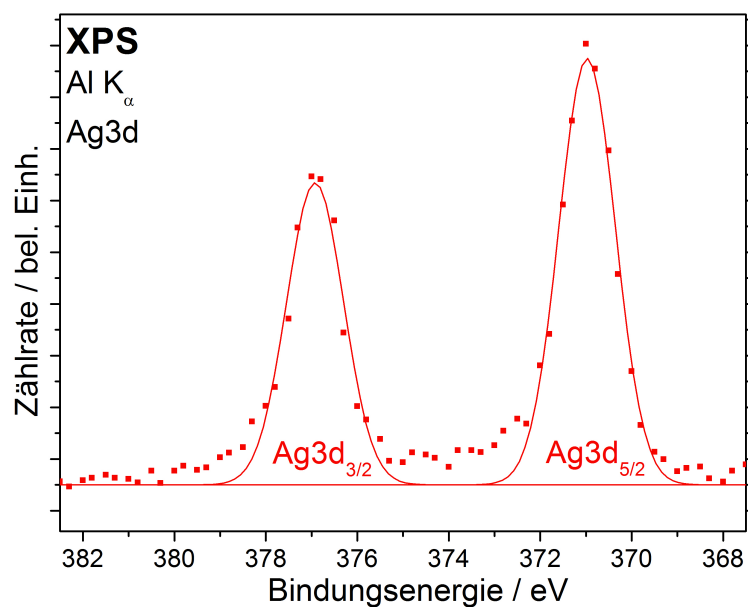


Abbildung 5.6.: XPS-Ag3d-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach der Adsorption von Silber

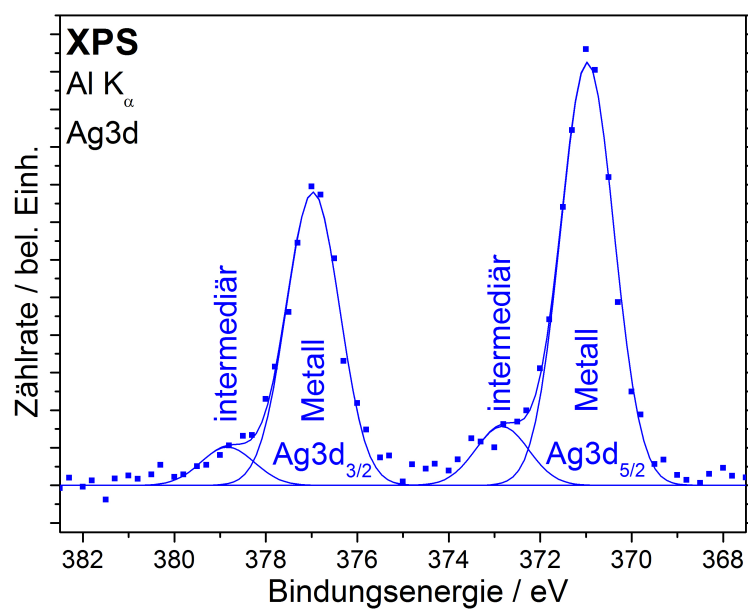


Abbildung 5.7.: XPS-Ag3d-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach der Adsorption von Silber und darauffolgendem Wasserangebot

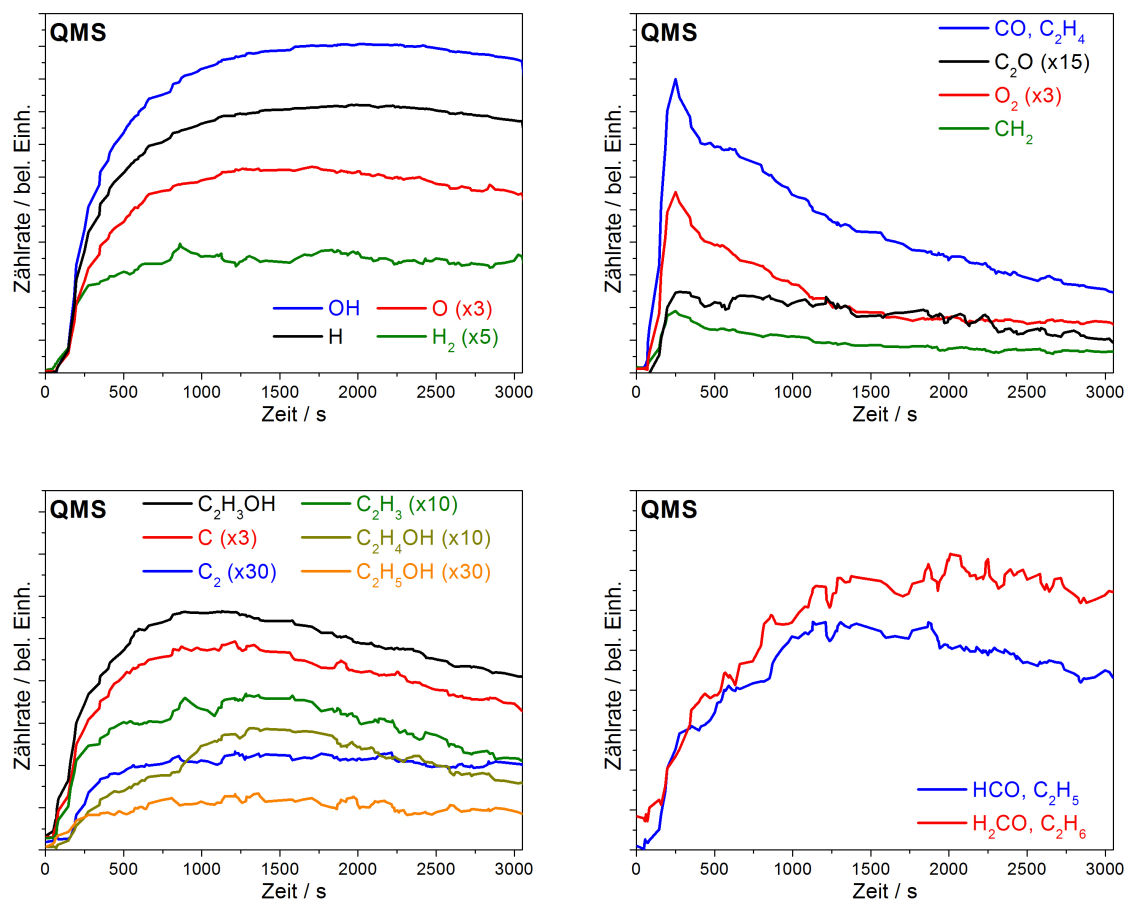


Abbildung 5.8.: QMS-Spektren verschiedener desorbierter Reaktionsprodukte bei einem Wasserangebot auf silberbeschichtetem Zimtalkohol

Tabelle 5.4.: XPS-Ergebnisse für die C1s-Region während der Koadsorption von Wasser und Silber auf Zimtalkohol aus [DMWuWMF12]

System C1s				
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Zimalkohol	I	78 %		285,0 eV	C–C
	II	11 %		286,5 eV	C–O
	III	9 %	1,90 eV	287,9 eV	O–C–O,C=O
	IV	0 %		-	O–C=O
	V	2 %		291,5 eV	Shake-up
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Silber auf Zimalkohol	I	71 %		285,0 eV	C–C
	II	24 %		286,5 eV	C–O
	III	0 %	1,92 eV	287,9 eV	O–C–O,C=O
	IV	0 %		-	O–C=O
	V	4 %		291,5 eV	Shake-up
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Wasser und Silber auf Zimalkohol	I	82 %		285,0 eV	C–C
	II	11 %		286,5 eV	C–O
	III	9 %	1,64 eV	287,9 eV	O–C–O,C=O
	IV	0 %		-	O–C=O
	V	0 %		291,5 eV	Shake-up

serangebots zumindest für die C1s-Struktur gefunden wurde und auch eine Änderung der Intensitäten von C1s- und O1s-Strukturen darauf hinweist, wurde das differenziell bepumpbare Massenspektrometer (vgl. 2.1.6) eingesetzt um Produkte einer möglichen Reaktion nachzuweisen. Der Verlauf der Massenspektren während des Wasserangebots ist für die relevantesten Moleküle in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Spektren sind über der Zeit aufgetragen, wobei das Wasserangebots von $3,5 \cdot 10^{-7}$ mbar bei 120 s begonnen hat. Zur besseren Übersicht sind die Spektren in vier wesentlichen Gruppen auf Teilbildern verteilt.

Im Teilbild oben links sind die Spektren der wesentlichen Bruchstücke von Wasser gezeigt. Von oben nach unten benannt sind dies Hydroxylgruppen (blaue Linie), Wasserstoffatome (schwarze Linie), Sauerstoffatome (rote Linie) und Wasserstoffmoleküle (grüne Linie), wobei die letzten beiden zur besseren Sichtbarkeit um den Faktor 3 beziehungsweise den Faktor 5 hochskaliert wurden. Der Verlauf des angebotenen Wassers ist nicht gezeigt, da der Partialdruck bei der gewählten Empfindlichkeit des QMS nicht mehr im Messbereich lag. Da die gezeigten Bruchstücke aber mit konstantem Anteil am Partialdruck des Wassers entstehen, sind die vier gezeigten Massenverläufe ein Maß für die in das System diffundierte Wassermenge.

Das Teilbild unten links zeigt Spektren typischer Fragmente von Ethanol. Für alle dort aufgetragenen Moleküle findet sich ein Maximum bei etwa 1000 s, entsprechend etwa 260 L. Im Anschluss daran fallen die Partialdrücke wieder ab, das Maximum der Umsatzungsrate ist also für diejenige Reaktion, die der Produktion dieser Spezies zugrunde liegt, überschritten.

Das untere rechte Teilbild stellt die Spektren von Formaldehyd und einem deprotonierten Fragment von Formaldehyd. Der Verlauf für beide Massen zeigt ein Maximum bei etwa 1500 s, entsprechend etwa 390 L, das von da an bis zum Ende der Angebotsmessung annähernd konstant bleibt.

Im oberen rechten Teilbild sind die Verläufe für Kohlenmonoxid bzw. Ethylen (blaue Linie), Sauerstoffmoleküle (rote Linie), Dikohlenstoffmonoxid C_2O (schwarze Linie) und Methylen (grüne Linie) dargestellt. Die Intensitäten des zweit- und des drittgenannten Moleküls sind zur besseren Sichtbarkeit um einen Faktor 3 bzw. um einen Faktor 15 hochskaliert. Nach einem scharfen Maximum mit dem Beginn des Wasserangebots findet sich in der breiten Flanke des exponentiellen Abfalls ein sekundäres Maximum übereinstimmend mit dem Verlauf der Fragmente des Ethanols.

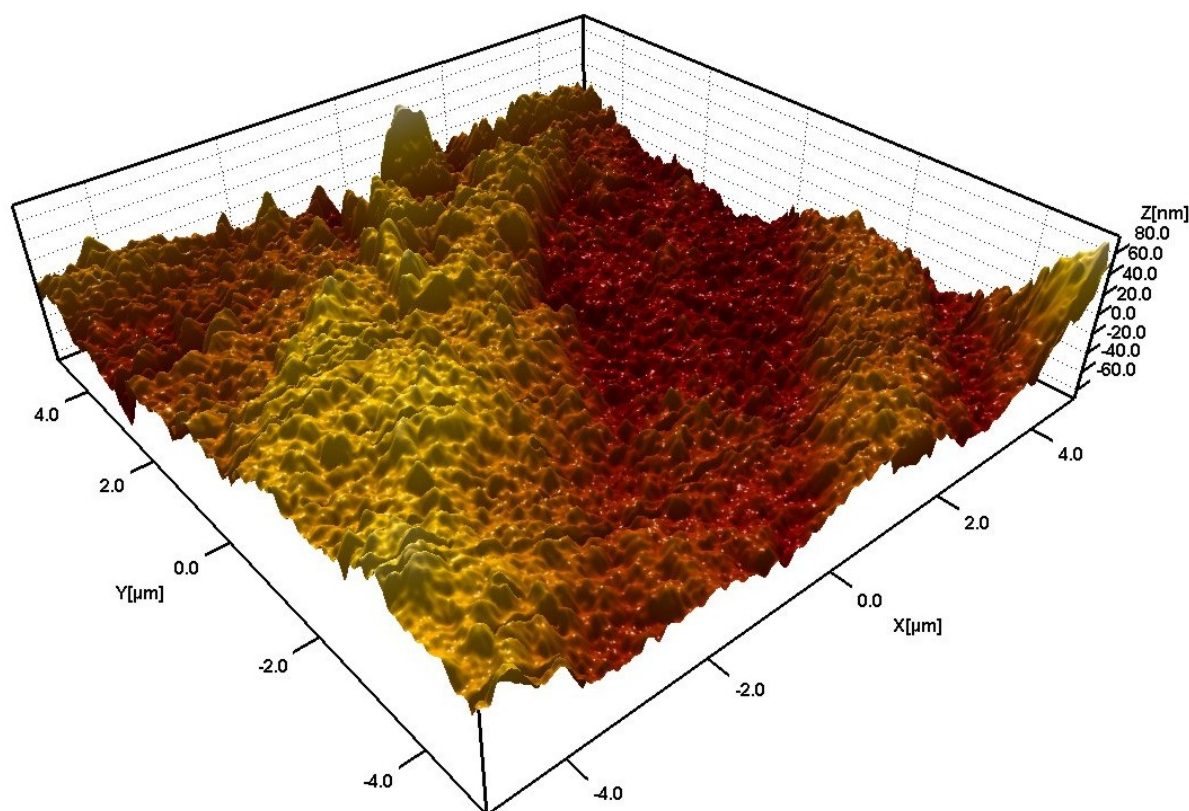


Abbildung 5.9.: AFM-Bild einer Zimtalkoholschicht nach der Adsorption von Silber und darauffolgendem Wasserangebot

Es hat sich also gezeigt, dass die mittels XPS nachgewiesene Verringerung des aromatischen Kohlenstoffs im silberbedeckten Zimtalkohol mit der Desorption von Ethanol und Formaldehyd sowie der dazugehörigen Fragmente einhergeht.

In Abbildung 5.9 ist ein AFM-Bild einer Zimtalkoholschicht nach der Adsorption von Silber und darauffolgendem Wasserangebot dargestellt. Eine grobe Strukturierung der Oberfläche aus den Resten der Zimtalkoholschicht bedeckt die zuvor glatten Terrassen der Goldoberfläche. Überall auf den einige Mikrometer breiten und einige 10 nm hohen Kämmen verteilt finden sich kleine Partikel mit Breiten in der Größenordnung von 10 nm und Höhen im Bereich einiger Nanometer.

5.1.2. Adsorption von Wasser auf reinem Zimtalkohol auf Gold- und Silbersubstraten

Die Ursache der im vorherigen Abschnitt gefundenen Zersetzung von silberbedeckten Zimtalkoholfilmen soll im Folgenden näher untersucht werden. Wenngleich die Existenz der Übergangszustände des Silbers in MIES, UPS und XPS auf einen Beitrag des adsorbierten Silbers hinweist, soll dies zunächst explizit bestätigt werden. Dazu sind in

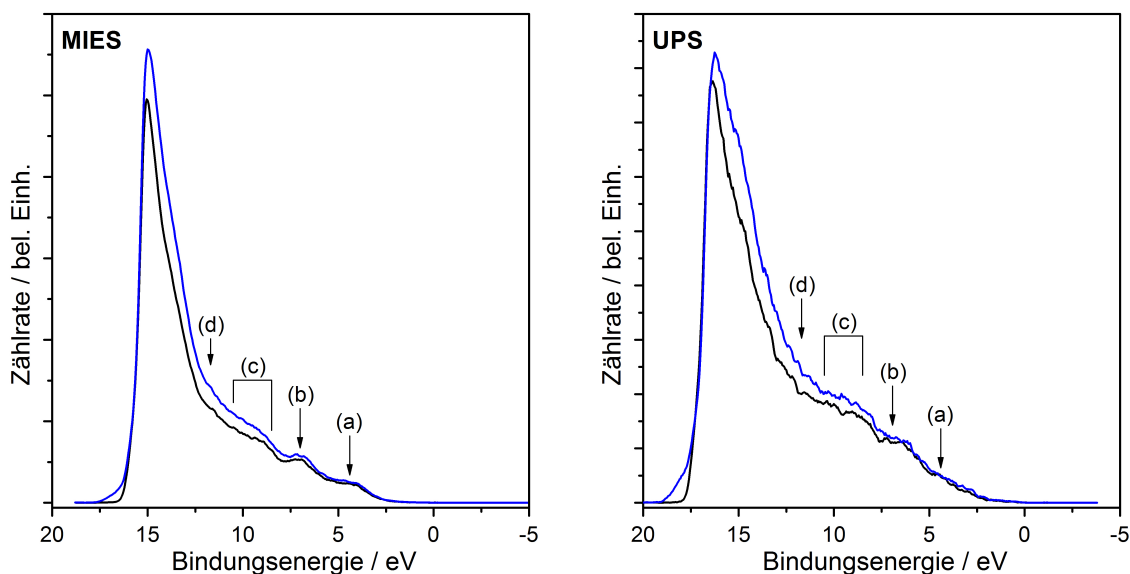


Abbildung 5.10.: MIES- und UPS-Spektren einer Zimtalkoholschicht vor (schwarze Linien) und nach einem Wasserangebot (blaue Linien)

Abbildung 5.10 die MIES- und UPS-Spektren einer Zimtalkoholschicht vor (schwarze Linien) und nach einem Wasserangebot (blaue Linien) von 1414 L aufgetragen. Wir finden hier mit beiden Messmethoden die gleichen Valenzbandzustände wie zuvor, das Wasserangebot hat außer einer leichten Änderung in der Höhe des Sekundärelektronenpeaks

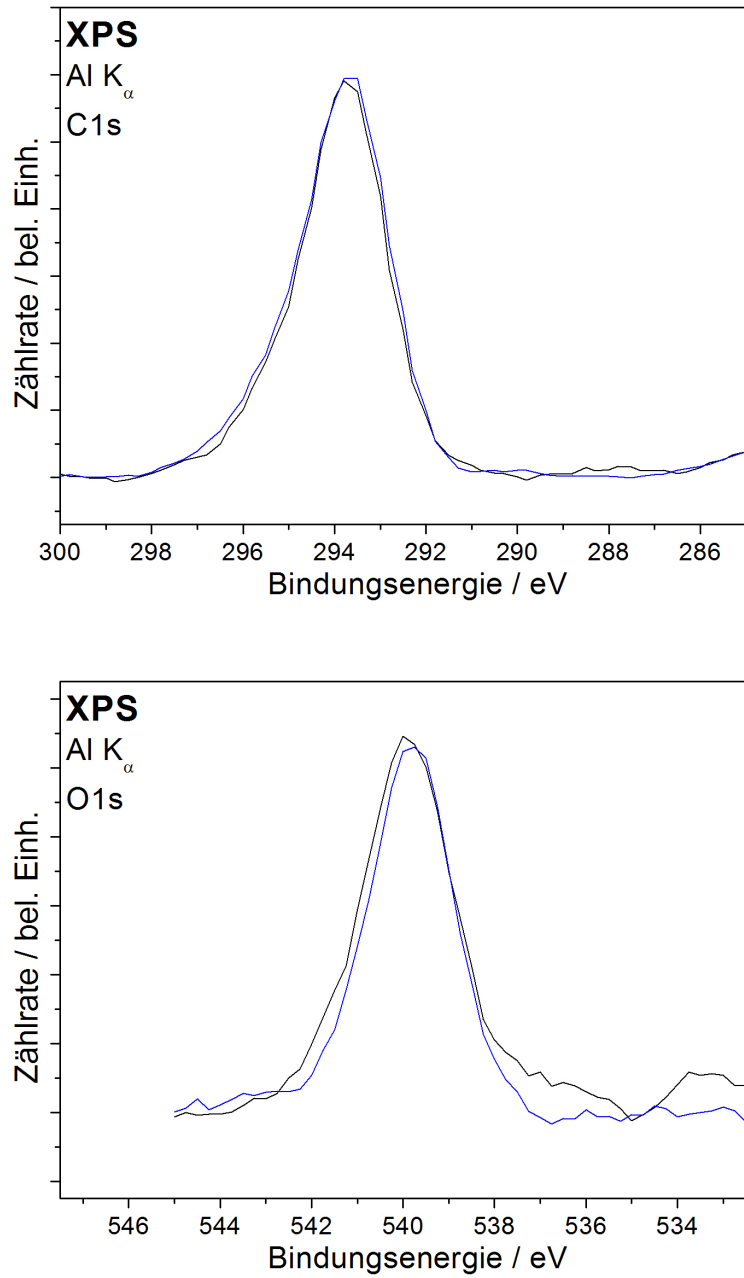


Abbildung 5.11.: XPS-C1s- und -O1s-Spektren einer Zimtalkoholschicht vor (schwarze Linien) und nach einem Wasserangebot (blaue Linien)

keine Auswirkungen. Dies wird von den C1s- und O1s-Detailspektren in Abbildung 5.11 bestätigt, die vor dem Wasserangebot die Spektren aus 5.1.1 reproduzieren und durch das Angebot von 1415 L Wasser keine Änderung erfahren.

Im nächsten Schritt soll der Einfluss des Adsorptionsplatzes der Silberatome sowie der nach dem Wasserangebot gefundenen Strukturierung geklärt werden. Dazu wurde Zimtalkohol auf eine Silberschicht abgeschieden, die analog zur Referenz in Abschnitt 4.6 präpariert wurde. Die MIES- und UPS-Spektren dieser Zimtalkoholschicht auf der ge-

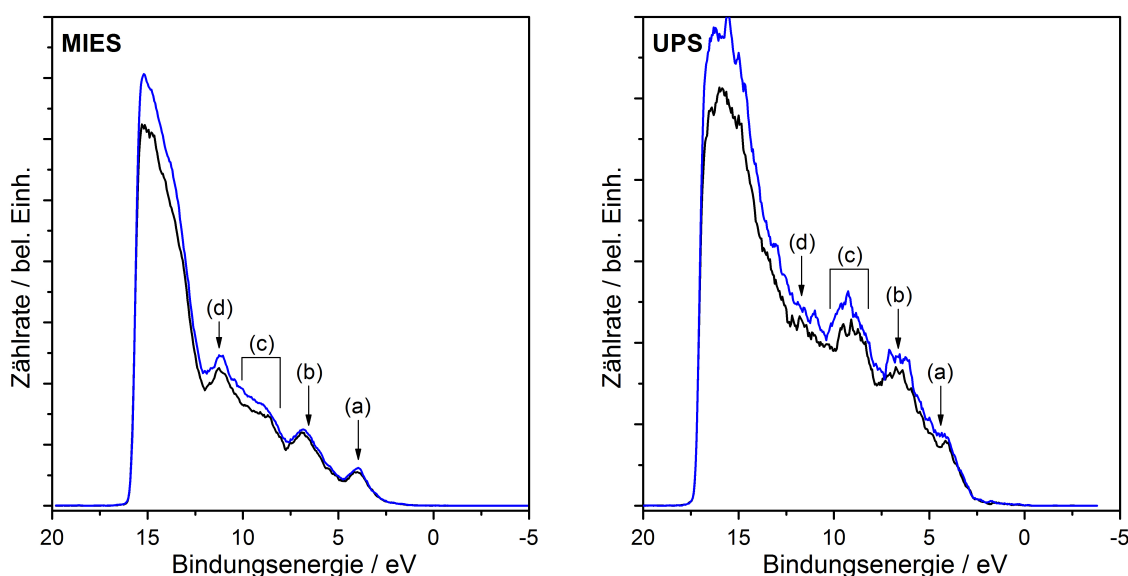


Abbildung 5.12.: MIES- und UPS-Spektren einer Zimtalkoholschicht auf einer geschlossenen Silberschicht vor (schwarze Linien) und nach einem Wasserangebot (blaue Linien)

schlossenen Silberschicht vor (schwarze Linien) und nach einem Wasserangebot von 350 L (blaue Linien) sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Es sind die gleichen Valenzbandstrukturen sichtbar wie zuvor, wobei sich die Intensitätsverteilung zwischen den einzelnen Anteilen des Valenzbandes und die Halbwertsbreiten der Strukturen wesentlich von den Messungen auf einem Gold-Einkristall unterscheiden. Der Unterschied wird dabei höchstwahrscheinlich durch eine veränderte geometrische Anordnung der Zimtalkoholmoleküle in der Schicht verursacht, die sich bedingt durch die polykristalline, stark defekthaltige Silberschicht einstellen wird.

Die XPS-C1s- und -O1s-Detailspektren in Abbildung 5.13 der Zimtalkoholschicht auf der geschlossenen Silberschicht zeigen ebenfalls keinen Unterschied vor (schwarze Linien) und nach dem Wasserangebot von 350 L (blaue Linien). Zusätzliche Anteile in den Flanken der C1s- und O1s-Strukturen haben ihren Ursprung höchstwahrscheinlich

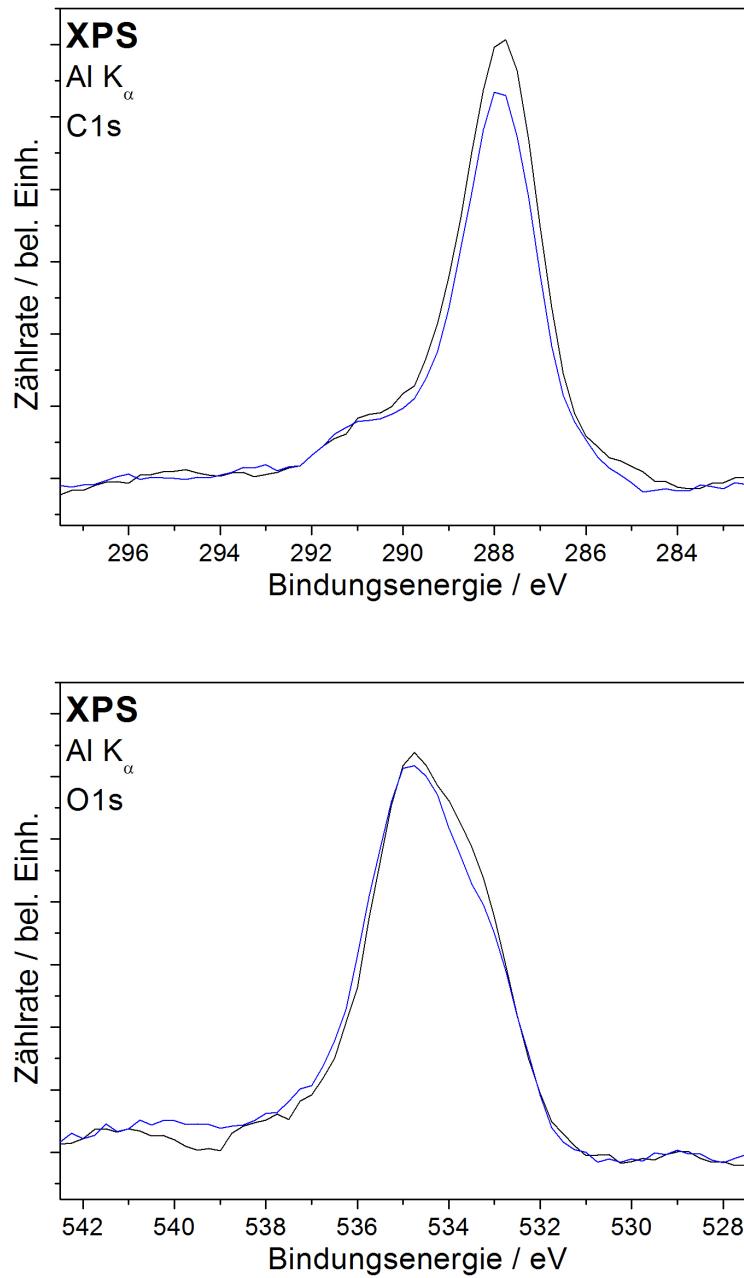


Abbildung 5.13.: XPS-C1s- und -O1s-Spektren einer Zimtalkoholschicht auf einer geschlossenen Silberschicht vor (schwarze Linien) und nach einem Wasserangebot (blaue Linien)

an den Defekten der Silberschicht, diese haben aber den Messungen nach während des Wasserangebots offenbar keinen weiteren Einfluss.

5.1.3. Koadsorption von Silber und Wasser auf Argon-plasmabehandeltem Zimtalkohol

Die Beschichtung der Holzoberflächen ist, wie in Kapitel 1 beschrieben besonders interessant aus einem Plasma heraus durchzuführen. Die Wechselwirkung von Silber mit einer plasmabehandelten Holzoberfläche ist daher ebenfalls von Interesse. Die Wirkung des Argon-Plasmas auf Lignin wie auch die Modellsysteme sind ausführlich in [Kla09] diskutiert, sodass an dieser Stelle nicht im Detail auf diesen Schritt eingegangen wird. Als wichtiges Ergebnis der Arbeit von Klarhöfer soll hier nur erwähnt werden, dass sich die reduzierende Wirkung eines solchen Plasmas im Wesentlichen auf die Alkoholgruppen beschränkt.

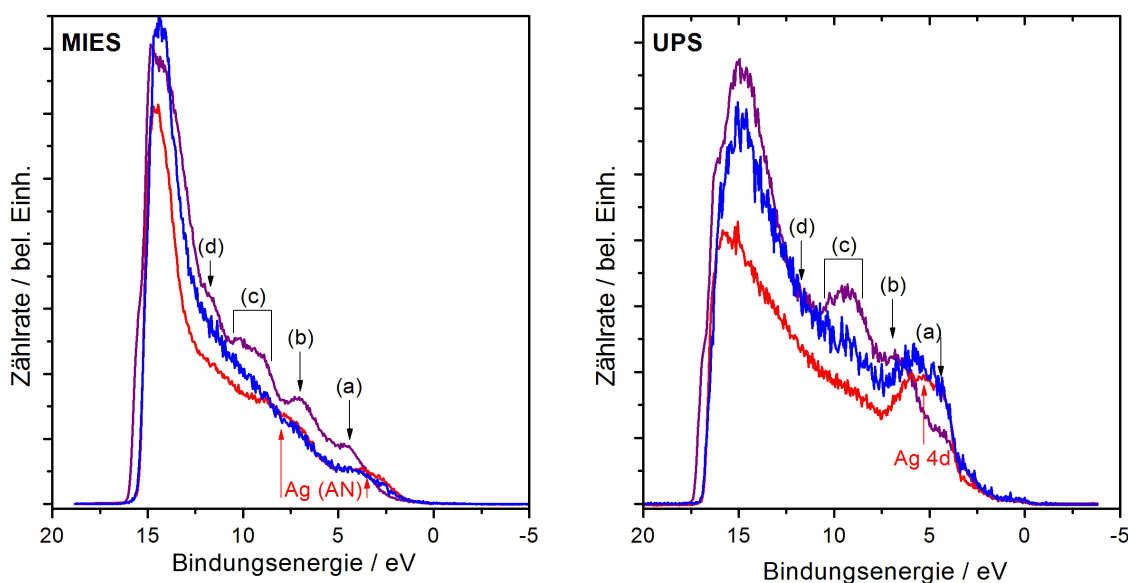


Abbildung 5.14.: MIES- und UPS-Spektren einer Zimtalkoholschicht nach einer Plasmabehandlung in Argon (violette Linien), anschließender Adsorption von Silber (rote Linien) und darauffolgendem Wasserangebot (blaue Linien)

In Abbildung 5.14 sind die MIES- und UPS-Spektren einer Zimtalkoholschicht nach einer Plasmabehandlung in Argon (violette Linien), anschließender Adsorption von 4,4 MLE Silber (rote Linien) und darauffolgendem Angebot von 1660 L gezeigt. Im Gegensatz zur frisch präparierten Zimtalkoholschicht erscheinen auf der plasmabehandelten Schicht die

bekannten Silberstrukturen (vgl. 4.6) nach der Adsorption von Silber nicht nur im UPS-Spektrum, sondern auch im MIES-Spektrum. Die MIES- und UPS-Spektren nach dem darauffolgenden Angebot von Wasser zeigen dann keinen großen Unterschied mit Ausnahme einer leichten Änderung in der Intensität des Sekundärelektronenpeaks.

Das XPS-Detailspektrum des C1s-Bereichs einer Zimtalkoholschicht wie präpariert in Abbildung 5.15 zeigt einen größeren Anteil von Alkoholgruppen als erwartet und außerdem einen geringen Anteil Carbonylgruppen. Dies ist möglicherweise auf eine beginnende Alterung des verwendeten Zimtalkohols durch Kontakt mit Luft im Vorfeld der Präparation zurückzuführen. Die Schicht weist nach einer Plasmabehandlung in 1000 mbar Argon für 0,5 s in Abbildung 5.16) eine deutliche Verringerung der Alkoholgruppen

Tabelle 5.5.: XPS-Ergebnisse für die C1s-Region während der Koadsorption von Wasser und Silber auf Ar-plasmabehandeltem Zimtalkohol

System C1s				
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Zimalkohol	I	73 %		285,0 eV	C–C
	II	21 %		286,5 eV	C–O
	III	6 %	1,30 eV	287,9 eV	O–C–O,C=O
	IV	0 %		-	O–C=O
	V	0 %		291,5 eV	Shake-up
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Ar-plasma-behandelter Zimalkohol	I	76 %		285,0 eV	C–C
	II	19 %		286,5 eV	C–O
	III	6 %	1,43 eV	287,9 eV	O–C–O,C=O
	IV	0 %		-	O–C=O
	V	0 %		291,5 eV	Shake-up
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Silber auf Ar-plasma-behandeltem Zimalkohol	I	63 %		285,0 eV	C–C
	II	21 %		286,5 eV	C–O
	III	9 %	1,58 eV	287,9 eV	O–C–O,C=O
	IV	0 %		-	O–C=O
	V	8 %		291,5 eV	Shake-up
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Wasser und Silber auf Ar-plasma-behandeltem Zimalkohol	I	66 %		285,0 eV	C–C
	II	17 %		286,5 eV	C–O
	III	8 %	1,70 eV	289,2 eV	O–C–O,C=O
	IV	0 %		-	O–C=O
	V	2 %		291,5 eV	Shake-up

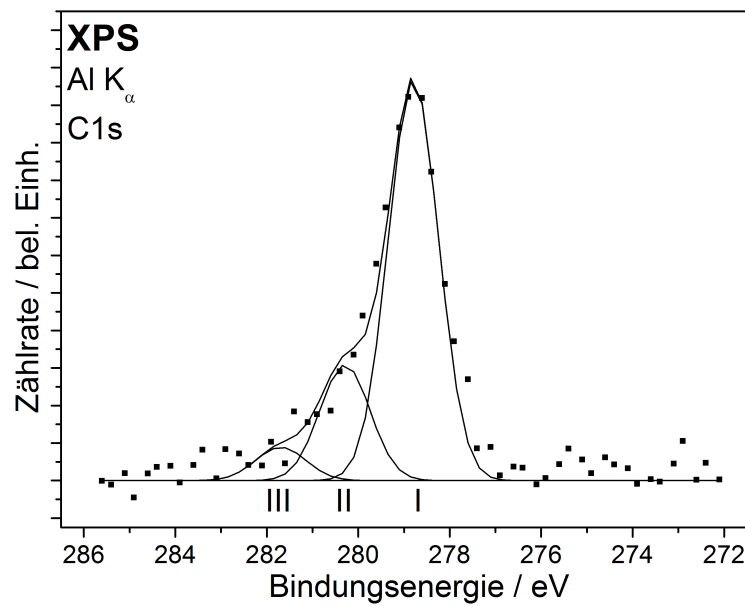


Abbildung 5.15.: XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht wie präpariert

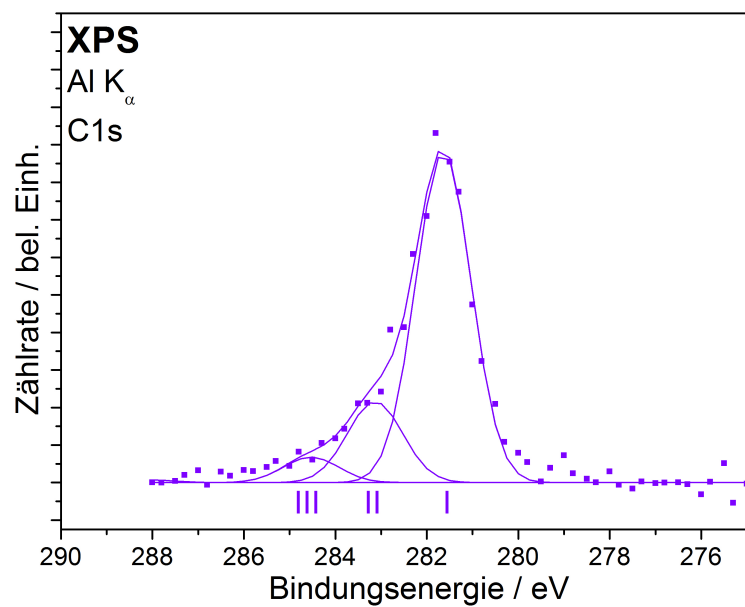


Abbildung 5.16.: XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach einem Argon-Plasma

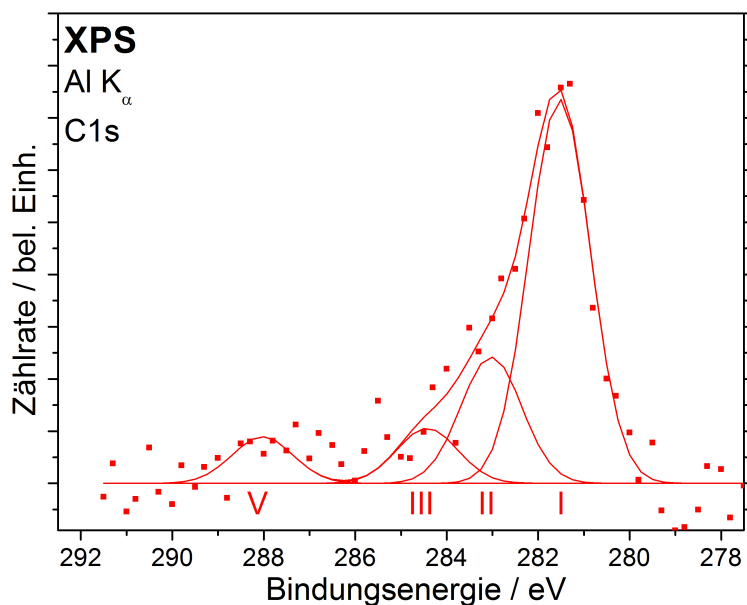


Abbildung 5.17.: XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach einem Argon-Plasma und anschließender Adsorption von Silber

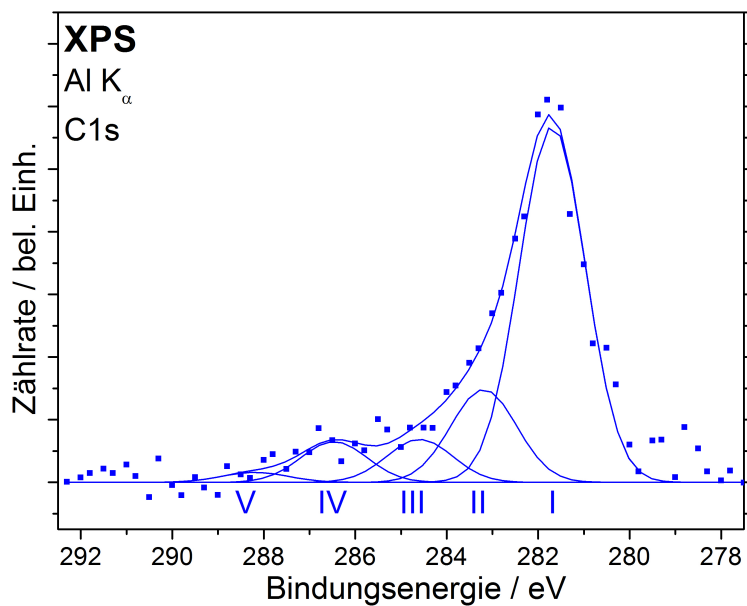


Abbildung 5.18.: XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach einem Argon-Plasma, anschließender Adsorption von Silber und einem darauffolgenden Wasserangebot

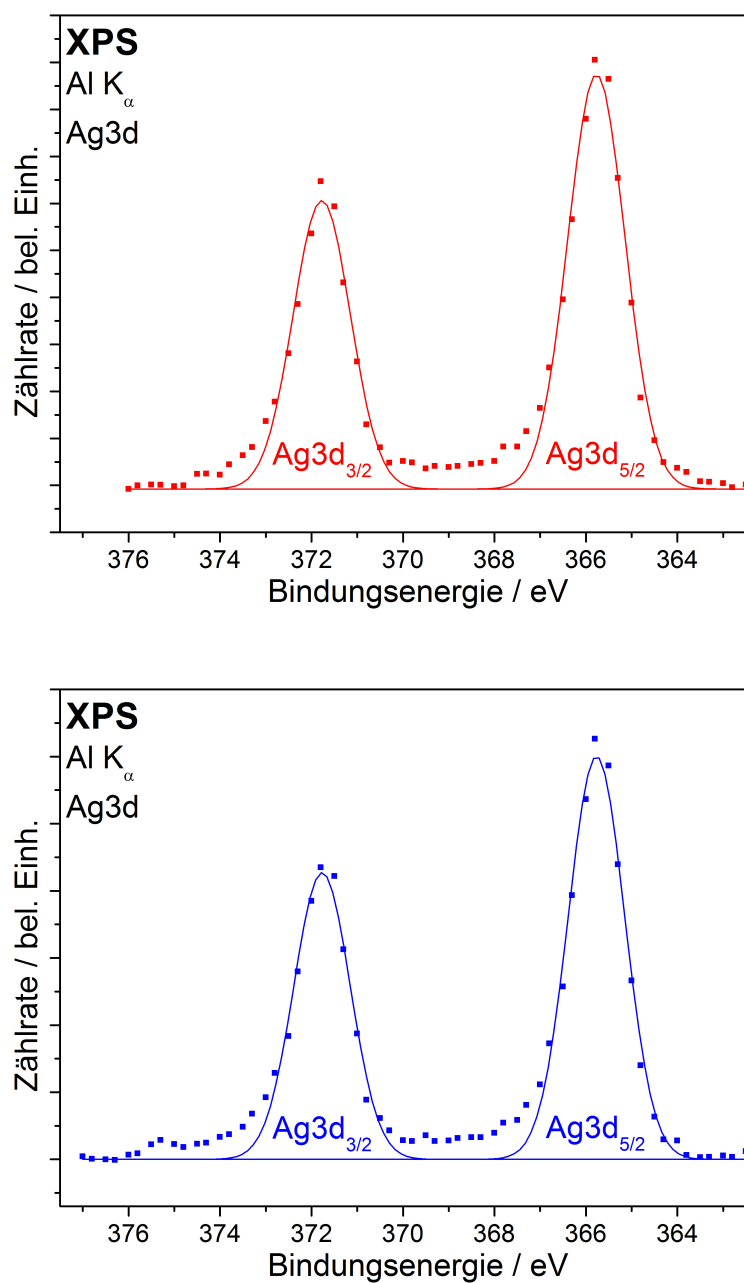


Abbildung 5.19.: XPS-Ag3d-Spektren einer Zimtalkoholschicht nach einem Argon-Plasma, anschließender Adsorption von Silber (rote Linien) und einem darauffolgenden Wasserangebot (blaue Linien)

zugunsten aliphatischer Bindungen auf. Das Spektrum nach einer anschließenden Adsorption von 4,4 MLE Silber in Abbildung 5.17 zeigt eine leichte Umkehr dieses Effekts. Zusätzlich dazu erscheint nach der Silberadsorption eine Shake-up-Struktur (vgl. Tabelle 5.1), die auf benachbarte Silberatome und die Ausbildung metallischer Bänder hinweist. Nach einem darauf folgenden Wasserangebot zeigt das C1s-Detailspektrum in Abbildung 5.18 eine zusätzliche Spezies, die zu Carboxylgruppen gehört. Gleichzeitig steigt der Anteil der aliphatischen Bindungen um einige Prozent an, wohingegen die Anteile der Alkohol- und Carbonylgruppen abnehmen. Alle XPS-Ergebnisse für den C1s-Bereich sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

In Abbildung 5.19 sind die Ag3d-Spektren einer Zimtalkoholschicht nach einem Argon-Plasma, anschließender Adsorption von Silber (rote Linien) und einem darauffolgenden Wasserangebot (blaue Linien) dargestellt. In beiden Fällen wird die Struktur der Silber-Referenzschicht (vgl. Abschnitt 4.6) sehr gut reproduziert, ein weiterer Silberanteil in den Flanken wie in 5.1.1 kann hier nicht festgestellt werden.

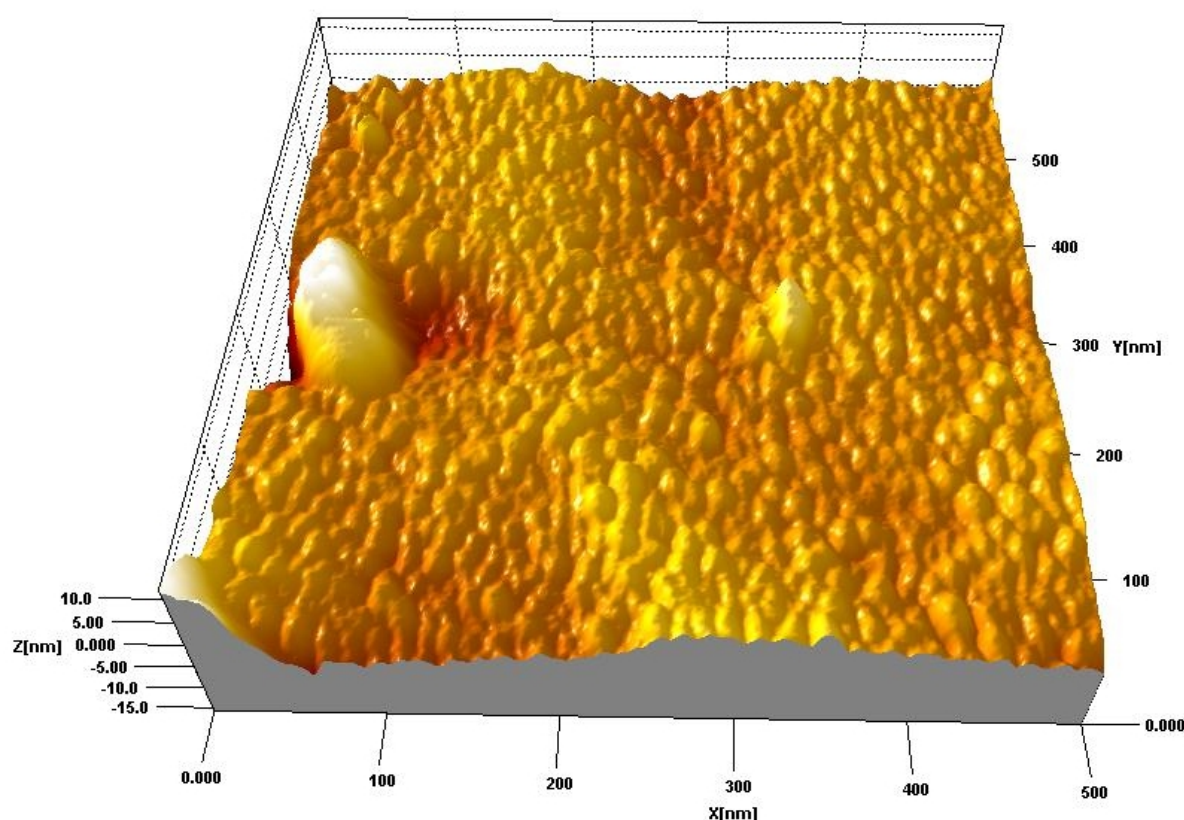


Abbildung 5.20.: AFM-Bild einer Zimtalkoholschicht nach einem Argon-Plasma, anschließender Adsorption von Silber und einem darauffolgendem Wasserangebot

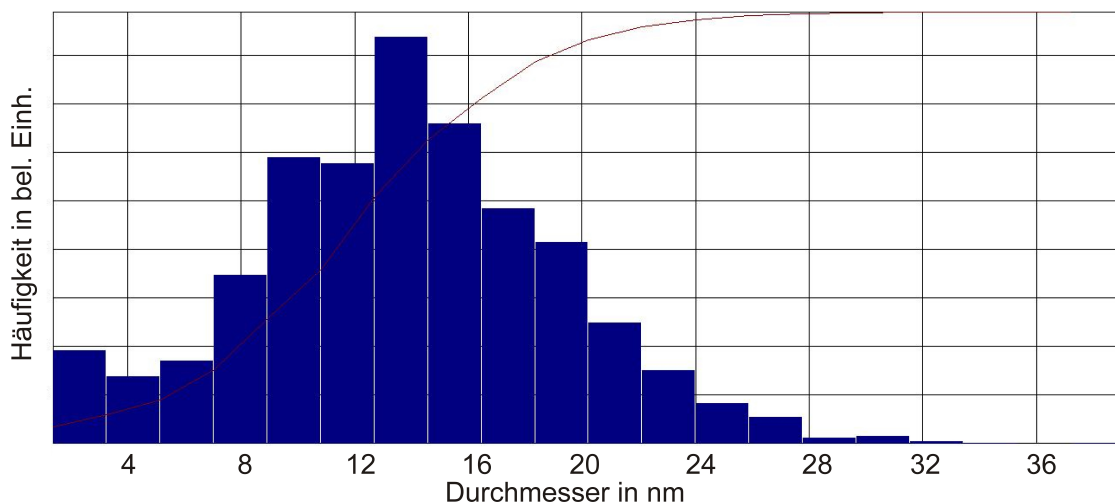


Abbildung 5.21.: Statistische Auswertung der Partikelgrößen im AFM-Bild 5.20

Ein AFM-Bild der Zimtalkoholschicht nach Plasmabehandlung in Argon, anschließender Adsorption von 4,4 MLE Silber und einem darauffolgendem Wasserangebot von 1660 L ist in Abbildung 5.20 gezeigt. Die Bildung von Nanopartikeln ist hier noch wesentlich deutlicher zu erkennen, als bei der Probe ohne Plasmabehandlung (vgl. Abbildung 5.9). Die statistische Auswertung ist in Abbildung 5.21 aufgetragen und ergibt eine mittlere Maximallänge von 12 ± 5 nm bei einer mittleren Querschnittsfläche von 76 nm^2 .

5.1.4. Diskussion der katalytischen Reaktion

In Abbildung 5.22 sind die Abläufe der drei Versuche aus 5.1.1 und 5.1.2 schematisch dargestellt. Für die ursprünglich in 5.1.1 gefundene Zersetzung von silberbedecktem Zimtalkohol während des Gasangebots von Wasser konnte im ersten Teil von 5.1.2 nachgewiesen werden, dass es sich nicht um eine intrinsische Eigenschaft der Zimtalkoholschicht handelt. Obwohl eine Zersetzung der Grundsubstanz an Luft bekannt ist (vgl. Hersteller-Angaben, Sigma-Aldrich Co.), findet diese erst bei wesentlich größeren Angebotsmengen statt. Andernfalls wäre eine Präparation unter Atmosphäre, mit dem etwa 1500-fachen des maximalen Angebots aus 5.1.1 pro Sekunde nicht möglich. Daran scheint das Goldsubstrat ebenfalls nichts zu ändern, wie das Wasserangebot in Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 zeigt. Das adsorbierte Silber muss dementsprechend einen wesentlichen Einfluss auf die Zimtalkoholschicht haben, welcher die Zersetzung der Probe bedingt während diese einer Wasseratmosphäre ausgesetzt wird.

Der Einfluss des adsorbierten Silbers allerdings kann wesentlich vom Adsorptionsplatz beeinflusst sein. Um dies zu klären wurde im zweiten Teil von 5.1.2 eine Zimtalkoholschicht auf einem Silbersubstrat präpariert. Als Substrat wurde eine Silberschicht analog der zur Verdampferaten-Eichung eingesetzten Silberreferenz hergestellt. Auch auf die-

ser Schicht konnte keine Zersetzung des Zimtalkohols während der Beaufschlagung mit Wasser festgestellt werden. Wäre die Anwesenheit von Silber unabhängig vom Adsorptionsplatz ausschlaggebend für die Zersetzung, so hätte diese vom Rand des organischen Films beginnend einsetzen müssen. Die Abwesenheit jeglicher Hinweise auf eine Wechselwirkung des eingelassenen Wassers auf die Zimtalkoholschicht zeigt damit die Bedeutung der Wechselwirkung adsorbierter Silberatome und des dazugehörigen Adsorptionsplatzes.

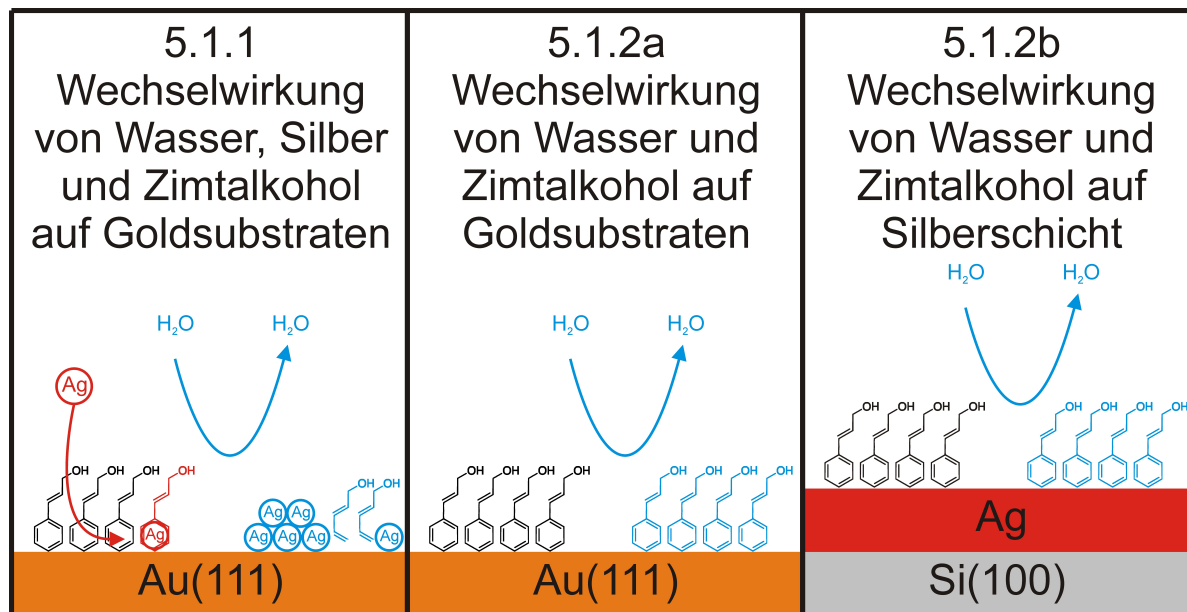


Abbildung 5.22.: Schematische Darstellung der Versuche aus 5.1.1 und 5.1.2

Keine der beiden unbedeckten Zimtalkoholschichten aus 5.1.2 zeigten nach dem Wasserangebot Anzeichen von Nanopartikeln im AFM. Im Gegensatz zur silberbedeckten Zimtalkoholschicht deuten linienhafte Artefakte in den AFM-Aufnahmen (nicht gezeigt) aber darauf hin, dass der intakte Zimtalkoholfilm zu duktil für eine Abbildung mittels AFM im intermittierenden Modus ist.

Die anfänglich gefundene Zersetzung des silberbedeckten Zimtalkoholfilms muss also mit dem Adsorptionsplatz der Silberatome zusammenhängen.

Der Einfluss einer Plasmabehandlung in Argon bezüglich der Wirkung einer Wasser-Atmosphäre auf silberbedeckte Zimtalkoholschichten wurde in 5.1.3 gezeigt. Obwohl die zeitweise während der Wasseradsorption auf silberbedecktem Zimtalkohol auftauchenden Silberstrukturen auf der plasmabehandelten, silberbedeckten Zimtalkoholschicht nicht nachgewiesen werden konnten, finden sich hinterher doch die gleichen Partikel wie zuvor in 5.1.1. Da die Plasmabehandlung in reduzierenden Gasen aber zunächst nur die Endgruppen, d.h. die Propanol-Gruppe des Zimtalkohols beeinflusst (vgl. [KVMF10]), die Partikelbildung davon unabhängig aber weiterhin stattfindet, deutet dies auf eine

Involvierung der Benzolgruppe hin.

Exkurs: Eine kurze Revision zur Wechselwirkung von Silber und Benzol

Der Hinweis auf die Einbeziehung der Benzol-Gruppe in die Zersetzung des Zimtalkohols soll hier zum Anlass genommen werden, um eine kurze Literaturübersicht zur Wechselwirkung von Silber und Benzol zu geben.

Es findet sich nur eine Art der Wechselwirkung, die eine katalytische Reaktion des Benzols zur Folge hat. Silberkationen bilden mit dem π -System des Benzolrings einen Komplex, wie beispielsweise in wässrigen Lösungen von Silbernitrat [FJG70] und Silberperchlorat [RG50] gezeigt werden konnte. Um eine Wechselwirkung von Benzol mit einzelnen Silberatomen statt Partikeln oder Festkörpern zu realisieren, ist neben MBE-Experimenten im UHV sicherlich eine weitere gute Möglichkeit, Silberionen in wässrigen Lösungen oder anderen Elektrolyten einzusetzen. Der im zweiten Fall gebildete Komplex zeichnet sich durch ein vergrößertes Volumen des C_6 -Rings und eine vergrößerte Bindungslänge des $AgCl_4$ -Moleküls aus [SR58].

Wenngleich es sich bei der hier beschriebenen Komplexbildung um Benzol handelt und nicht um ein Phenylpropanoid wie in den diskutierten Messungen, speziell bei der Zersetzung von Zimtalkohol in 5.1.1, so ist den Valenzbandspektren nach (vgl. Abbildung 5.1) auch in den zuvor diskutierten Messungen das für die Komplexbildung benötigte π -System vorhanden. Daher dürfte diese Komplexbildung mit den Silberatomen auch beim Zimtalkohol stattfinden können und ist damit ein wahrscheinlicher Adsorptionsplatz der Silberatome. Da der Adsorptionsplatz als entscheidend für das Ablaufen der Zersetzungsreaktion identifiziert werden konnte, betrachten wir also nun Reaktionen für das einfachere System des Silber-Benzol-Komplexes.

Für Silberionen kann es anschließend zu einer Dehydrierung und infolgedessen der Bildung reaktiver Arine, wie dem Benzyn C_6H_4 kommen [Fri67]. Diese kurzlebigen, reaktionsfreudigen Zwischenprodukte werden unter anderem zur Produktion von Biphenyl $(C_6H_5)_2$ und Benzocycloocten $C_{12}H_{20}$ genutzt [TYYO77]. Andererseits führen oxidierende Umgebungen im Zusammenhang mit der Bildung des genannten Komplexes aus Silber(II)-Kationen (Ag^{2+}) und Benzol zur Bildung von Chinonen (*engl.* Quinone) durch die Anbindung zweier Carbonylgruppen [GU75]. Die für diesen Prozess notwendigen Silber(II)-Kationen können zwar übergangsweise aus Ag^+ -Ionen entstehen [Kri08, HA87], welche in Anwesenheit von Feuchtigkeit stabil in Lösung gehen [RM06]. Dies hingegen geschieht nur im Falle sehr saurer pH-Werte in ausreichender Rate, um entsprechende Reaktionen zu verursachen.

Eine schematische Skizze des beschriebenen Ablaufs ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Der Versuch stellt funktionsbedingt einen Großteil der Silberatome ebenfalls ionisiert zur Verfügung, was im Verdampfer zur Kontrolle der Evaporationsrate genutzt wird. In der beabsichtigten plasmabasierten Anwendung wären die Silberatome ebenfalls im Wesentlichen ionisiert, sodass die Diskussion im Vergleich zu solvatisierten Silberkationen

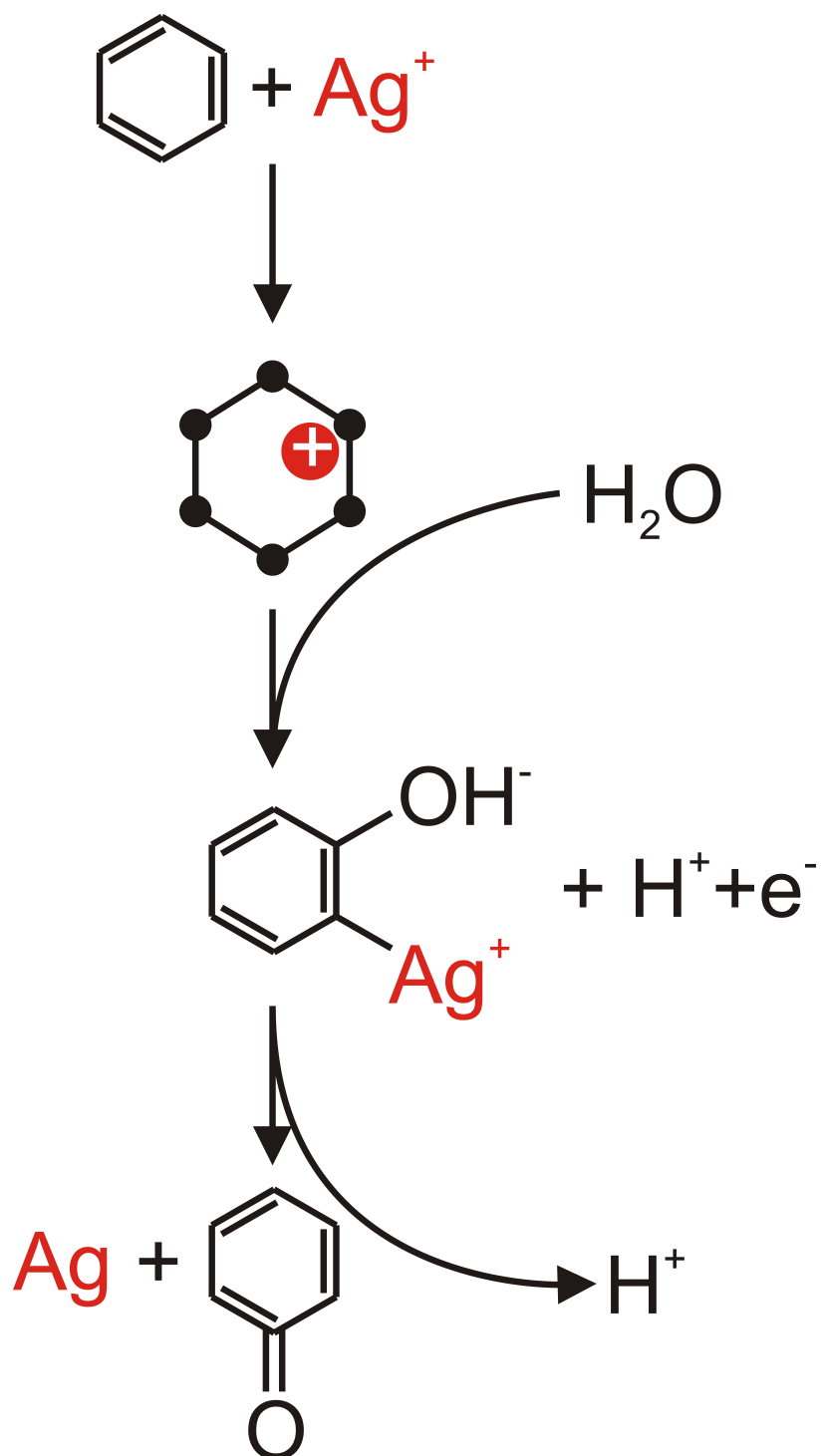


Abbildung 5.23.: Schematische Darstellung der katalytischen Oxidation von Benzol in Gegenwart von Silberionen

legitim und sinnvoll ist. Da die zur Oxidation des Benzolringes nötigen Silber(II)-Ionen im diskutierten Fall nicht in ausreichender Menge entstanden sein dürften, ist exakt dieser Reaktionsweg unwahrscheinlich. Die Ergebnisse für die plasmabehandelten Proben zeigen aber, dass es sich beim Adsorptionsplatz während der katalytischen Oxidation um den aromatischen Ring handeln muss. Darüberhinaus sind die verwendeten Messmethoden bedauerlicherweise nicht in der Lage, solche Komplexe wie den diskutierten zwischen Silberatom und π -System des C_6 -Rings eindeutig nachzuweisen. Für die übergangsweisen Silberzustände in allen spektroskopischen Methoden aber gibt es mit der Verschiebung der Bindungsenergie zu größeren Werten keine andere schlüssige Erklärung in der Literatur. Die Komplexbildung ließe sich eindeutig mittels Schwingungsspektroskopie nachweisen, welche aber aufgrund der geringen Gasdosen im UHV stattfinden müsste. Ein entsprechender Aufbau stand im Verlauf der Arbeit leider nicht zur Verfügung, sodass für den definitive Nachweis des vorgeschlagenen Reaktionsweges auf den Ausblick verwiesen werden muss.

5.1.5. Zusammenfassung der Wechselwirkung von Silber mit Zimtalkohol

In Abbildung 5.24 sind die gefundenen Abläufe bei sequentieller Adsorption von Zimtalkohol (1), Silber (2) und Wasser (3) auf einem Goldsubstrat schematisch dargestellt.

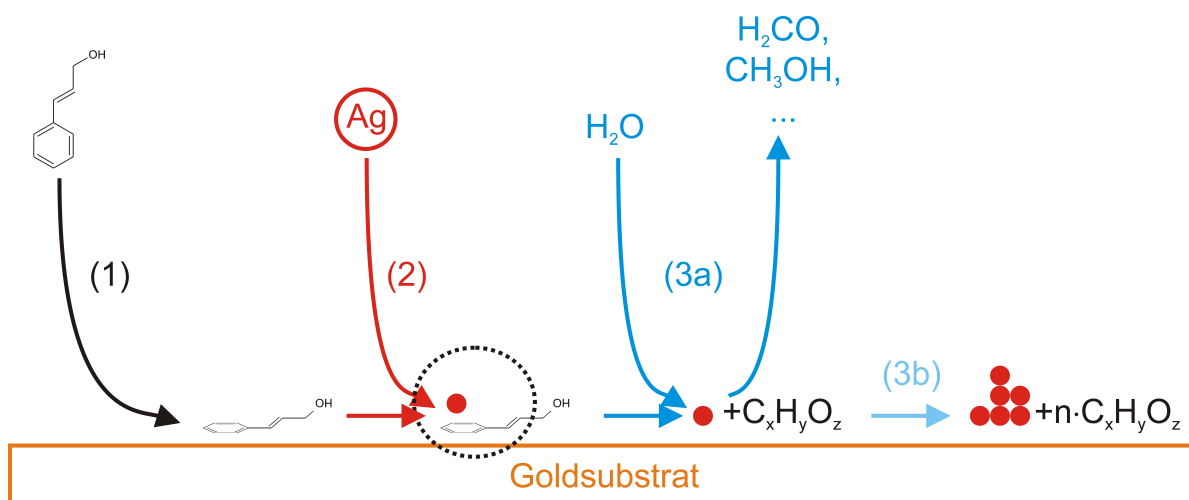


Abbildung 5.24.: Zusammenfassung der gefundenen Abläufe bei sequentieller Adsorption von Zimtalkohol (1), Silber (2) und Wasser (3) auf einem Goldsubstrat

Folgende Abläufe wurden während der präparativen Schritten identifiziert:

- (1) Die Adsorption von Zimtalkohol auf Goldsubstraten geschieht ohne chemische Interaktion oder Zersetzungsreaktionen. Im Vergleich mit Bahr [Bah07] lässt sich eine eher flache Adsorptionengeometrie vermuten.

- (2) Bei der Adsorption von Silber (rote Kreise) auf der Zimtalkoholschicht wurde im UHV zunächst keine chemische Wechselwirkung gefunden. Anhand der plasma-behandelten Proben konnte der Adsorptionsplatz am aromatischen Ring lokalisiert werden. Eine Bildung von Komplexen der adsorbierten Silberatome mit dem π -System der aromatischen Gruppe im Zimtalkohol ist zwar möglich, in der literatur-bekannten Form (vgl. [SR58]) aber unwahrscheinlich.
- (3) Die Adsorption von Wasser auf der silberbedeckten Zimtalkoholschicht verursacht zwei Abläufe:
 - a Es kommt zu einer Zersetzung des Zimtalkohols, dabei werden kurzkettinge organische Moleküle wie Methanol und Formaldehyd frei. Die desorbierten Reaktionsprodukte weisen darauf hin, dass es sich bei der Zersetzungsreaktion um eine Oxidation des Zimtalkohols handelt.
 - b Während der Zersetzung deuten übergangsweise auftauchende Strukturen in den MIES- und UPS-Spektren auf die Bildung von Clustern hin. Die anschließend aufgenommenen AFM-Bilder zeigen deutlich die dabei entstandenen Nanopartikel, die in allen Fällen einen Durchmesser um 10 nm aufwiesen.

Das Einsetzen der Partikelbildung während der Zersetzung legt die Vermutung nahe, dass eine Agglomeration des Silbers zuvor aufgrund hoher Verweilzeiten am Adsorptionsplatz unterbunden war. Nach der Zersetzung würde die weggefallene Adsorptionsstelle das jeweilige Silberatom wieder freigeben, sodass nun bei ausreichender Zersetzungsrate eine Agglomeration stattfinden kann. Stabile Adsorptionsplätze mit entsprechend langen Verweilzeiten der adsorbierten Atome im Hinblick auf die Diffusions an der Oberfläche weisen auf eine starke Wechselwirkung hin, wie sie für Chemisorption typisch ist. Welcher Art diese Wechselwirkung genau ist, konnte mit den verwendeten Methoden aber leider nicht nachgewiesen werden. Eine Möglichkeit dafür wäre z.B. die diskutierte Bildung von Komplexen zwischen dem aromatischen π -System und den Silberatomen. In jedem Fall muss die stattfindende Wechselwirkung oder Ausbildung von Bindungen unmittelbar nach dem Kontakt der adsorbierten Silberatome mit der Zimtalkoholschicht ablaufen, da sonst bereits eine Agglomeration des adsorbierten Silbers zu Clustern erfolgt wäre. Das Stagnieren der Zersetzungsreaktion bei gleichen Partikeldurchmessern für alle untersuchten Systeme trotz verbliebener, organischer Reste lässt vermuten, dass die zugrundeliegende Reaktion vom Partikeldurchmesser abhängt. Da der Adsorptionsplatz nachgewiesenerweise ausschlaggebend für die Zersetzungsreaktion ist, scheint ein Partikeldurchmesser größer als 10 nm die entsprechende Wechselwirkung zu unterbinden.

5.2. Coniferylalkohol

Die Ergebnisse für die Adsorption von Silber auf Zimtalkohol sollen nun auf das nächst größere Modellsystem für Lignin erweitert werden. Dies ist mit dem Coniferylalkohol ein

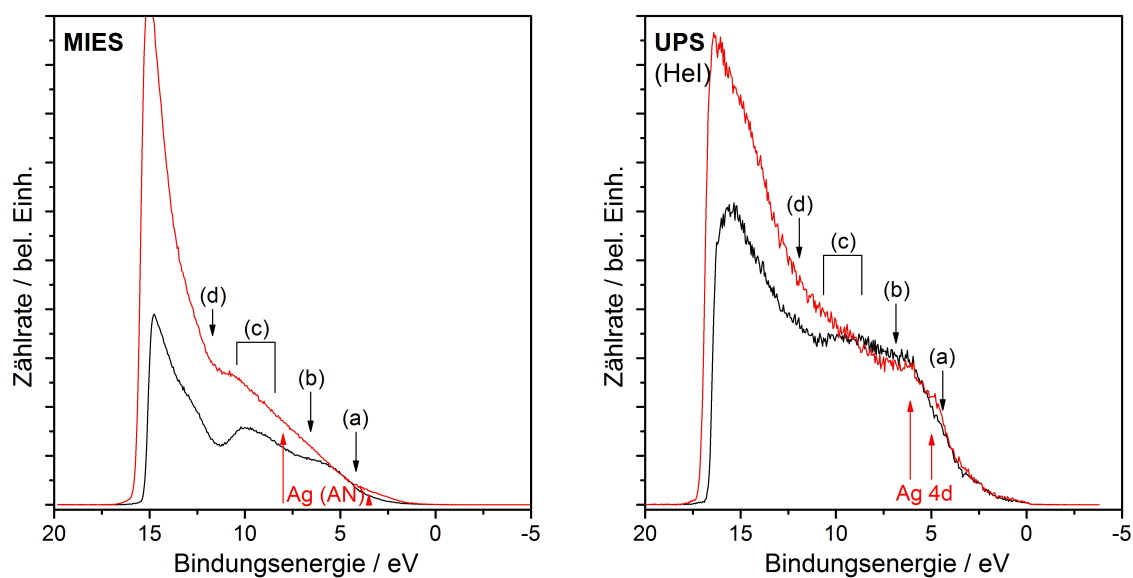


Abbildung 5.25.: MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Coniferylalkohol vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)

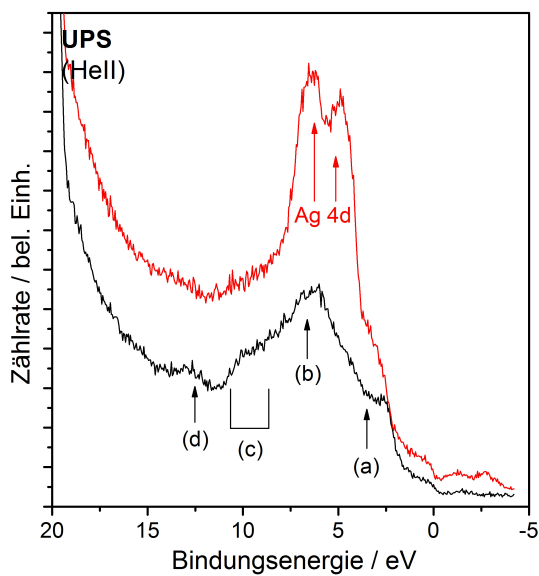


Abbildung 5.26.: UPS-(HeII)-Spektren von Coniferylalkohol vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)

Monolignol, also einer der natürlichen Präkursoren, aus denen Lignin durch Polymerisation in den Zellwänden produziert wird (vgl. 4.3). In Abbildung 5.25 sind die MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Coniferylalkohol vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien) aufgetragen. Die Strukturen sind hier wesentlich breiter als beim Zimtalkohol, was zum Teil der größeren Schichtdicke geschuldet ist. Wir finden wesentliche Strukturen um 7 eV, 10 eV und 12 eV, die sich analog zum Zimtalkohol zu den C2p-Zuständen in aliphatischen und aromatischen σCH - und σCC -Bindungen zuordnen lassen (vgl. Tabelle 5.2). Allein in der Struktur um 7 eV finden wir zusätzlich Anteile aus πCH_3 -Gruppen, genauso wie in der Flanke bei 4 eV. Nach der Adsorption von Silber zeigen sich ein deutlicher Anstieg des Untergrundsignals und eine Verkleinerung der Austrittsarbeit von 4,6 eV auf 4,1 eV. Im MIES-Spektrum könnte ein Auffüllen des Tals um 8 eV sowie ein Anstieg der Signals in der Flanke auf AN-Strukturen des Silbers mit niedriger Intensität hinweisen. Im UPS-(HeI)-Spektrum erkennt man um 5 eV bereits die Doppelpeakstruktur des Ag4d-Orbitals. Im UPS-(HeII)-Spektrum in Abbildung 5.26 dagegen ist die Ag4d-Struktur nach der Silberadsorption sehr intensiv vorhanden. Dies spricht im Vergleich mit dem MIES-Spektrum auf eine Adsorption des Silbers im oberen Bereich der Schicht. Die bessere Sichtbarkeit der Silberstruktur im UPS-(HeII)-Spektrum im Vergleich zum UPS-(HeI)-Spektrum wird hier wahrscheinlich durch die wesentlich größere Intensität der HeII-Quelle und die damit einhergehende Entvölkerung der Valenzbandzustände in der obersten Lage der Moleküle bedingt.

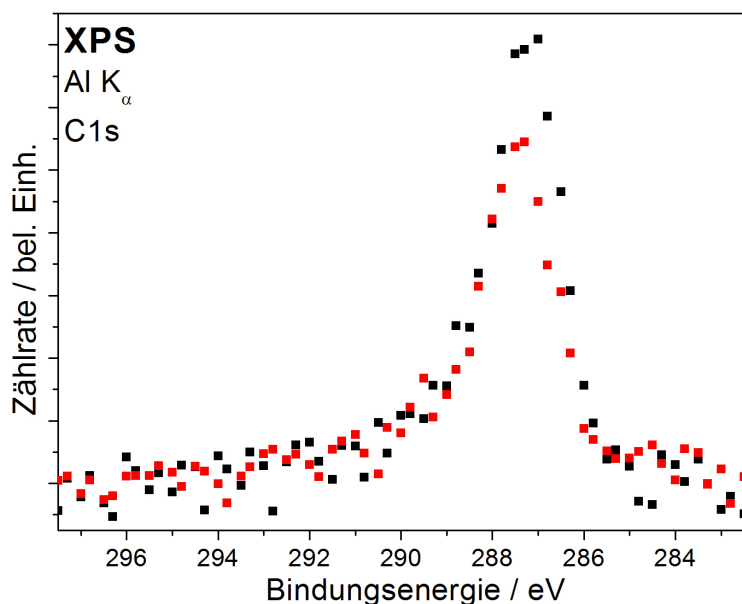


Abbildung 5.27.: XPS-C1s-Spektren von Coniferylalkohol vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)

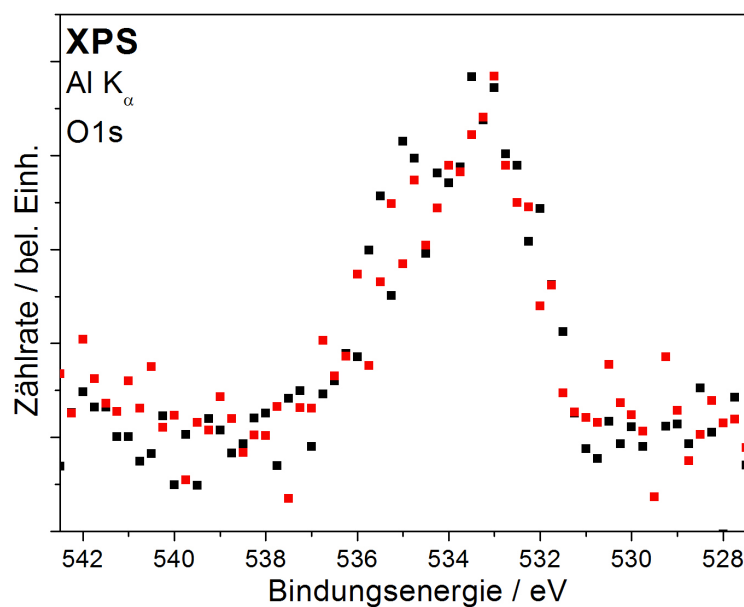


Abbildung 5.28.: XPS-O1s-Spektren von Coniferylalkohol vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)

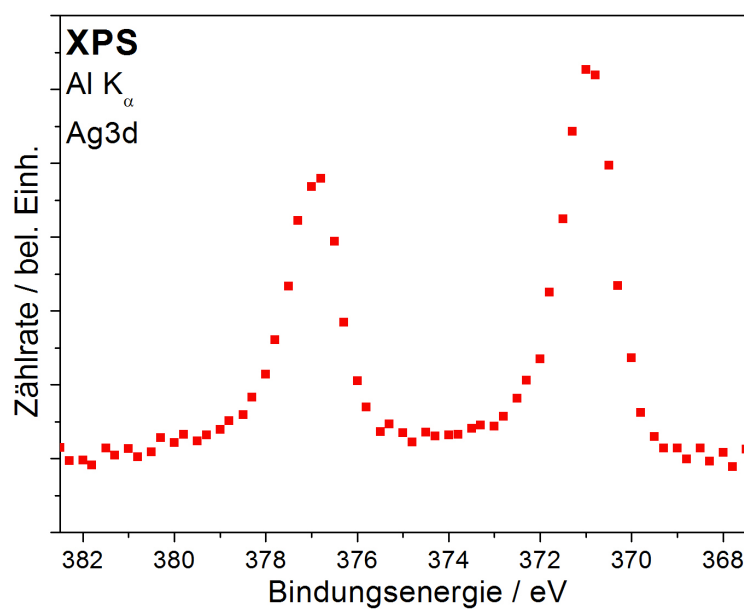


Abbildung 5.29.: XPS-Ag3d-Spektrum von Coniferylalkohol nach der Adsorption von Silber

Die XPS-Detailspektren der C1s- (siehe Abbildung 5.27) und O1s- (siehe Abbildung 5.28) Regionen von Coniferylalkohol zeigen außer einer Abschwächung der Intensität keinen wesentlichen Unterschied vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte). Daher wird an dieser Stelle der Kürze halber auf die detailliertere Analyse der einzelnen Komponenten verzichtet. Das XPS-Ag3d-Spektrum von silberbedecktem Coniferylalkohol in Abbildung 5.29 reproduziert sehr gut die Ergebnisse der Referenzschicht aus Abschnitt 4.6.

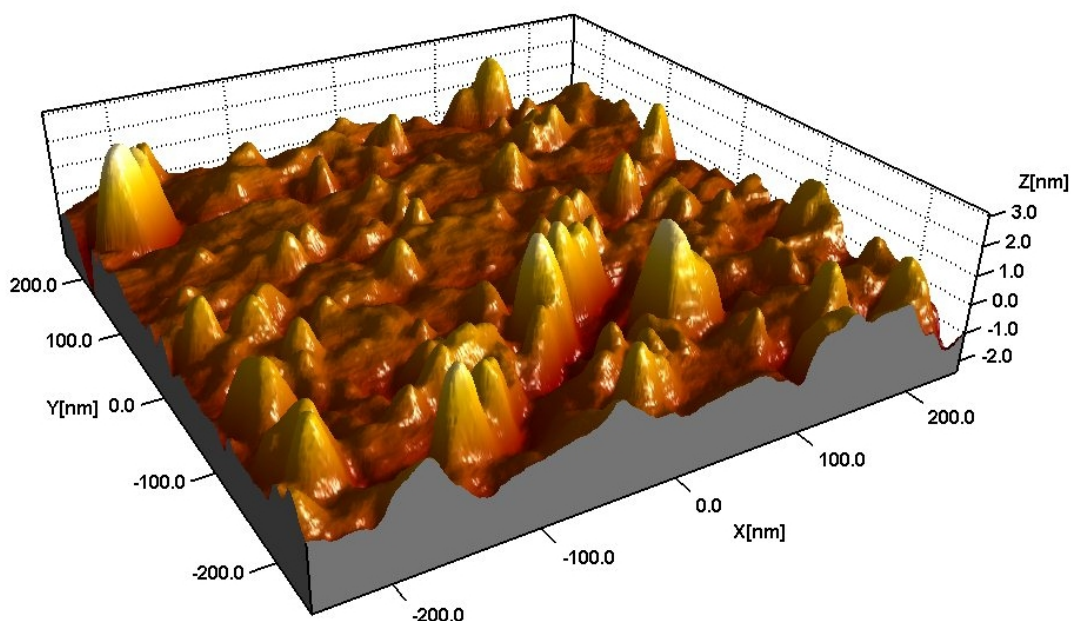


Abbildung 5.30.: AFM-Bild einer silberbedeckten Coniferylalkoholschicht nach Kontakt mit Luft

Abbildung 5.30 zeigt ein AFM-Bild einer silberbedeckten Coniferylalkoholschicht nach Kontakt mit Luft. Obwohl die MIES-, UPS- und XPS-Spektren nach der Adsorption von Silber keinen Hinweis auf eine chemische Interaktion der Silberatome mit dem Coniferylalkohol zeigen und auf eine breit verteilte Adsorption des Silbers im oberen Bereich der organischen Schicht hinweisen, finden wir hier wieder eine breite Verteilung von Nanopartikeln nach dem Kontakt mit Luft. Auf der Coniferylalkoholschicht sind die Partikel jedoch sehr viel unregelmäßiger verteilt und weisen eine stärkere Variation der Größe auf. Im Fall des kleineren Zimtalkohols konnte gezeigt werden, dass diese Partikel bei einer Zersetzung des Phenylpropanoids unter Beteiligung des π -System im C₆-Ring gebildet werden. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass hier der gleiche Mechanismus abläuft. In Abbildung 5.31 sind die MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Coniferylalkohol nach einem Argon-Plasma (violette Linien) und darauffolgender Adsorption von Silber (rote Linien) dargestellt. Für die Plasmabehandlung wurde von Klarhöfer eine reduzierende

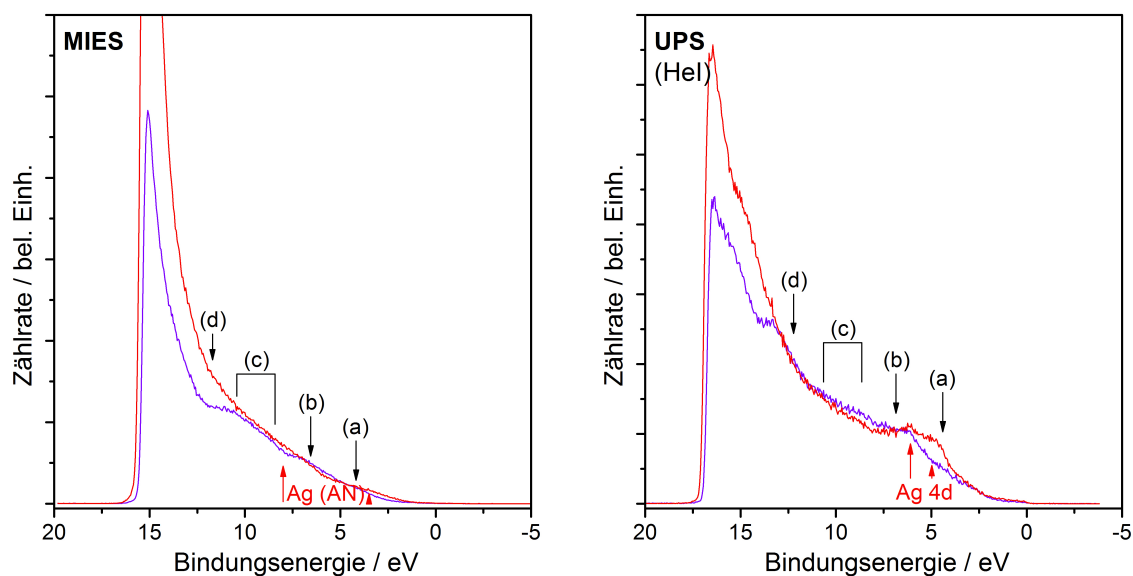


Abbildung 5.31.: MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Coniferylalkohol nach einem Argon-Plasma (violette Linien) und darauffolgender Adsorption von Silber (rote Linien)

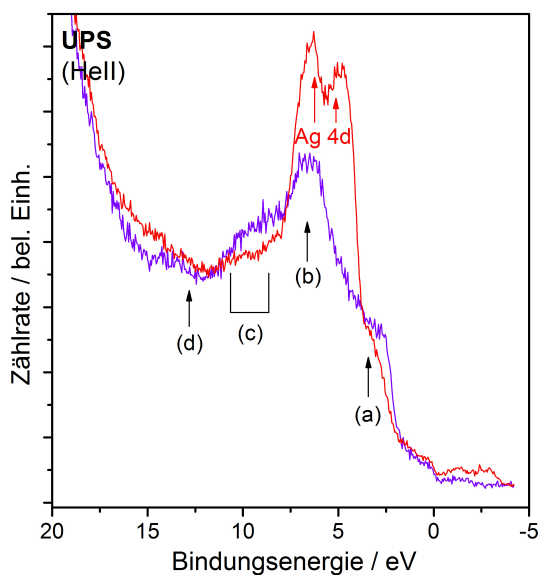


Abbildung 5.32.: UPS-(HeII)-Spektren von Coniferylalkohol nach einem Argon-Plasma (violette Linien) und darauffolgender Adsorption von Silber (rote Linien)

Wirkung durch das Abspalten von OH-Gruppen gefunden [KVMF10]. Die Zuordnung der Valenzbandstrukturen ist die gleiche wie zuvor (vgl. Tabelle 5.2). Nach der Adsorption von Silber sind im MIES-Spektrum Silber-AN-Strukturen sichtbar. In den UPS-(HeI)- und -(HeII)-Spektren findet sich nach dem Bedampfen mit Silber der Ag4d-Doppelpeak, hier wiederum im UPS-(HeII)-Spektrum deutlicher als im UPS-(HeI)-Spektrum. Die Austrittsarbeit sinkt durch das adsorbierte Silber von 4,3 eV auf 4,1 eV.

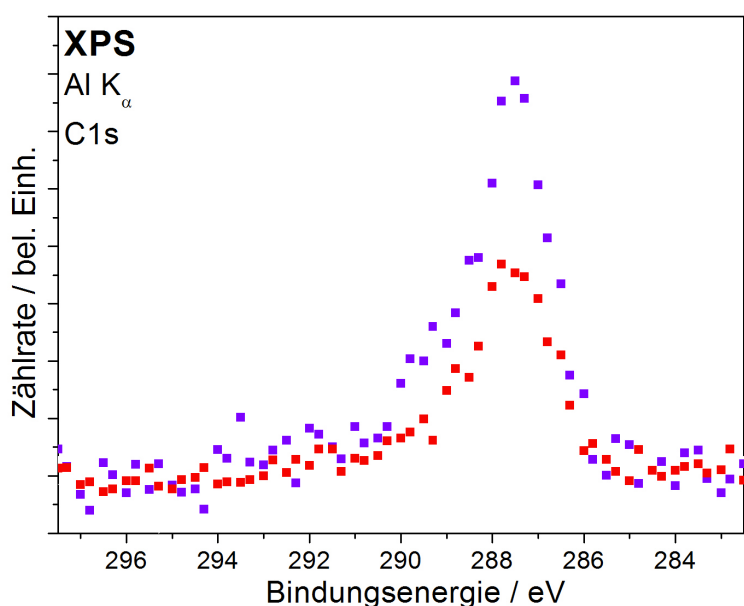


Abbildung 5.33.: XPS-C1s-Spektren von Coniferylalkohol nach einem Argon-Plasma (violette Punkte) und Adsorption von Silber (rote Punkte)

Die Coniferylalkoholschicht nach der Behandlung mit einem Argon-Plasma zeigt ebenso wie zuvor die unbehandelte Probe in den XPS-Detailspektren der C1s- (siehe Abbildung 5.33) und O1s-(siehe Abbildung 5.34) Regionen außer einer Abschwächung der Intensität keinen wesentlichen Unterschied vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte). Das XPS-Ag3d-Spektrum in Abbildung 5.35 reproduziert ebenfalls die Ergebnisse der Referenzschicht.

Die Oberfläche der Coniferylalkoholschicht nach Behandlung in einem Argon-Plasma und darauffolgender Adsorption von Silber, sowie Kontakt mit Luft zeigt sich im AFM-Bild in Abbildung 5.36 deutlich rauer als bei den bisherigen Proben. Wie zuvor finden sich hier ebenfalls Nanopartikel, die eine gleichmäßigere Größe und Bedeckung aufweisen als im Fall des unbehandelten Coniferylalkohols.

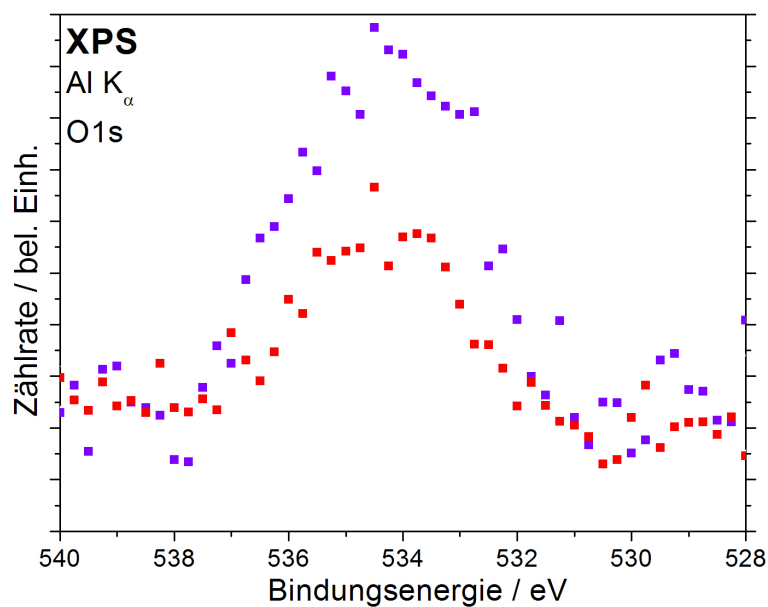


Abbildung 5.34.: XPS-O1s-Spektren von Coniferylalkohol nach einem Argon-Plasma (violette Punkte) und Adsorption von Silber (rote Punkte)

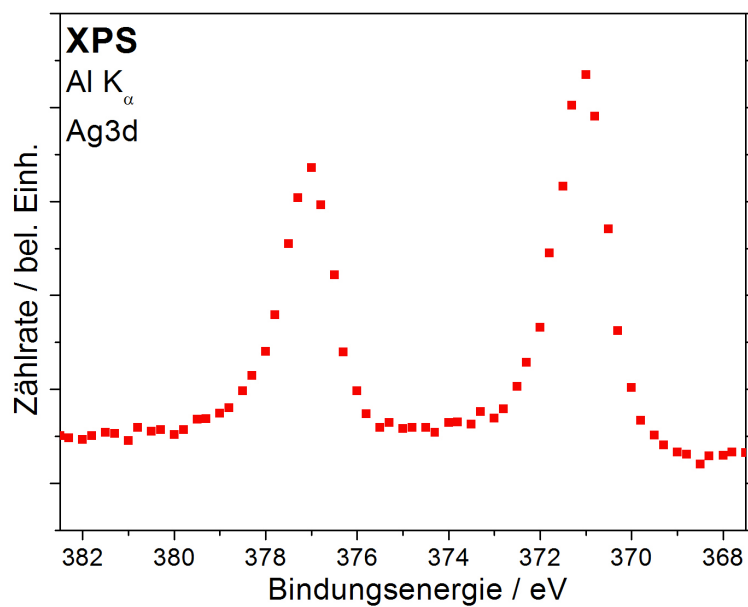


Abbildung 5.35.: XPS-Ag3d-Spektrum von Coniferylalkohol nach einem Argon-Plasma und Adsorption von Silber

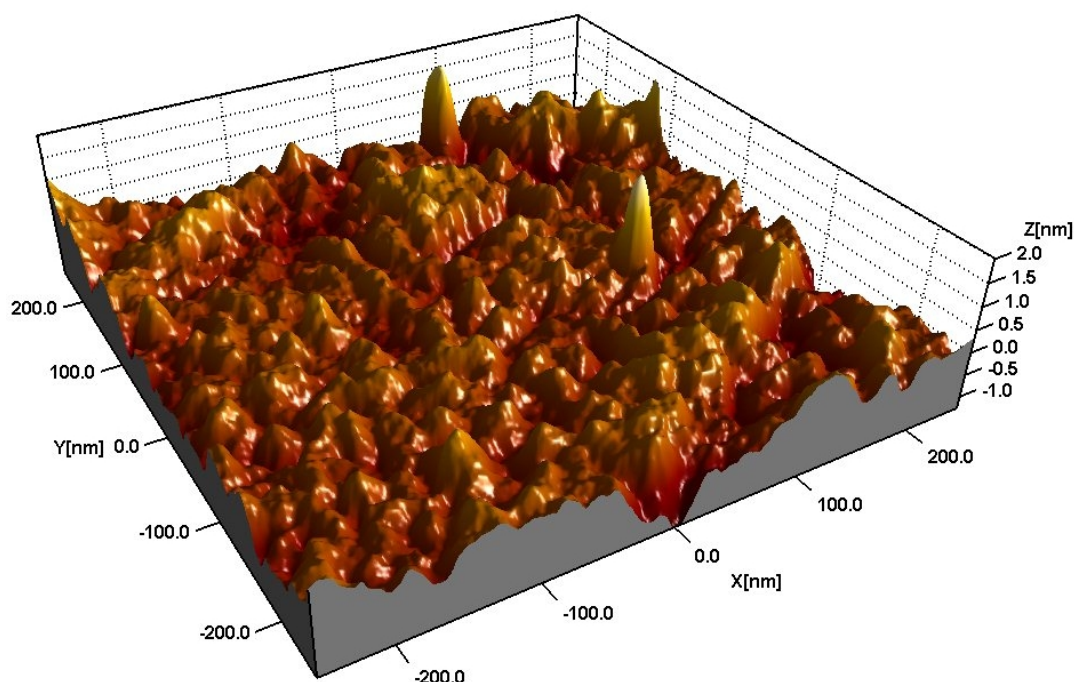


Abbildung 5.36.: AFM-Bild einer Coniferylalkoholschicht nach einem Argon-Plasma und Adsorption von Silber, sowie Kontakt mit Luft

5.3. Sinapylalkohol

Das größte und letzte Modellsystem für Lignin ist Sinapylalkohol. MIES- und UPS-(HeI)-Spektren davon vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien) sind in Abbildung 5.37 dargestellt. Die Valenzbandstrukturen zeigen deutliche Hinweise auf die zusätzlichen π -artigen Sauerstoff-Zustände in der Flanke unterhalb von 5 eV und auf die weitere $-\text{O}-\text{CH}_3$ -Gruppen an der veränderten Form der Strukturen um 7 eV und 9 eV. Nach der Adsorption von Silber sind die Strukturen des Sinapylalkohols flacher und breiter, gleichzeitig ist der Sekundärelektronenuntergrund wesentlich reduziert. Daher sind geringe Anteil von Silber AN-Strukturen im MIES-Spektrum nicht auszuschließen. Im UPS-(HeI)-Spektrum genauso wie im UPS-(HeII)-Spektrum in Abbildung 5.38 finden sich deutlich Ag4d-Peaks. Nach der Silberadsorption sinkt die Austrittsarbeit dieser Probe von 4,2 eV auf ebenfalls 4,1 eV.

Wie bereits bei den beiden anderen Modellsystemen, so finden sich auch bei den XPS-Spektren von Sinapylalkohol vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte) Hinweise auf einen Einfluss des adsorbierten Silbers auf die organische Schicht. Sowohl im C1s-Bereich (siehe Abbildung 5.39), als auch im O1s-Bereich (siehe Abbildung 5.39) ist wiederum ausschließlich eine Abschwächung der Intensität zu beobachten. Im Ag3d-Detaillspektrum (siehe Abbildung 5.41) finden sich keine Hinweise auf

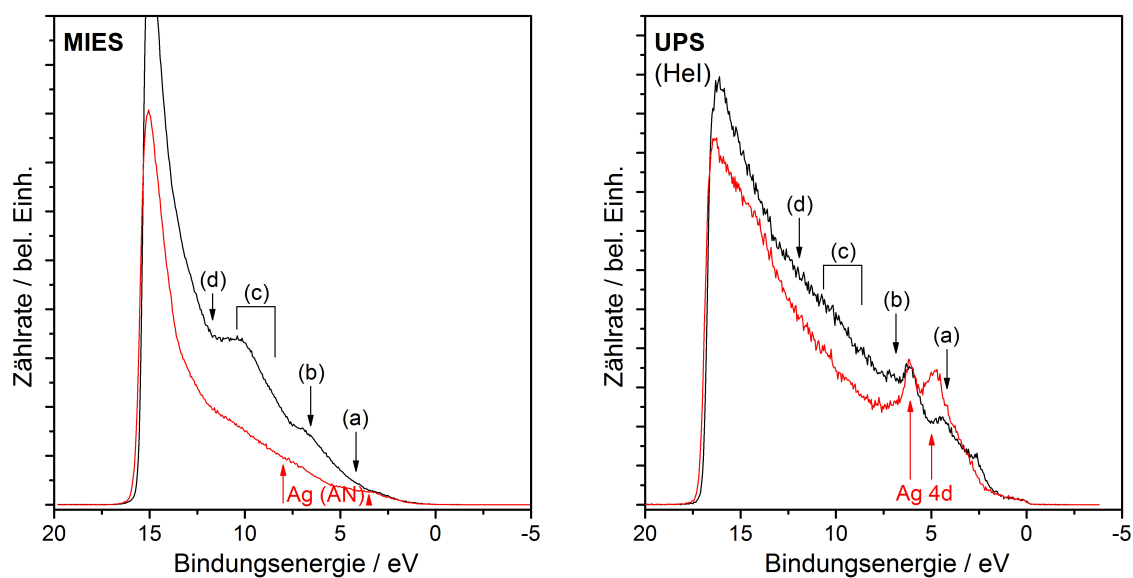


Abbildung 5.37.: MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Sinapylalkohol vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)

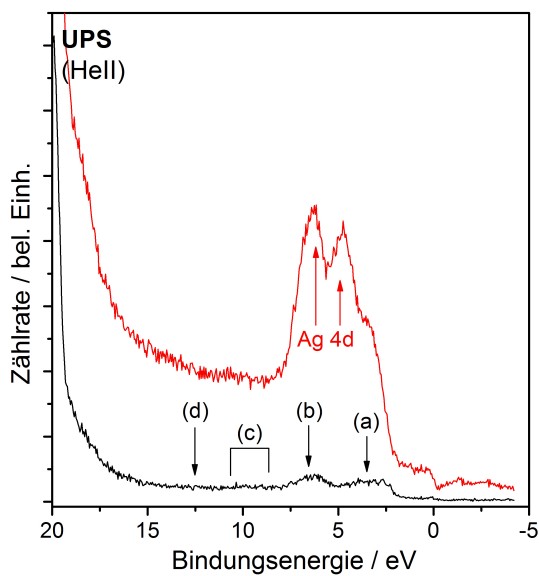


Abbildung 5.38.: UPS-(HeII)-Spektren von Sinapylalkohol vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)

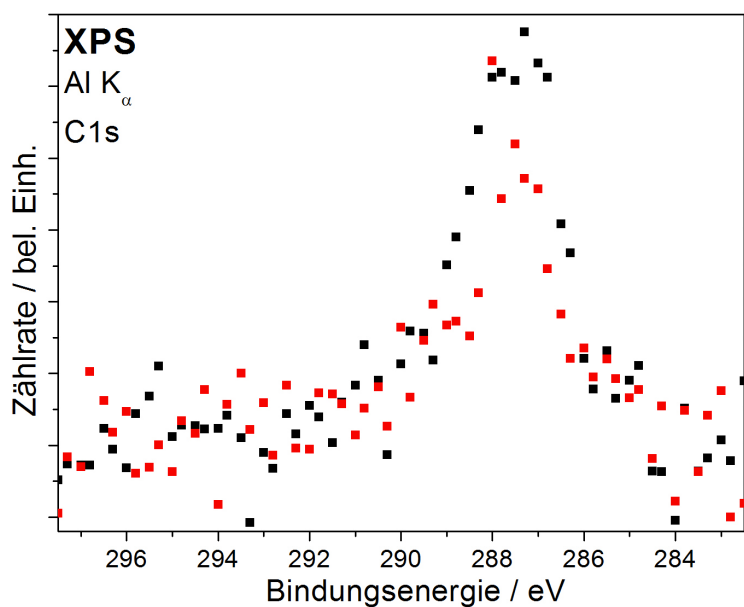


Abbildung 5.39.: XPS-C1s-Spektren von Sinapylalkohol vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)

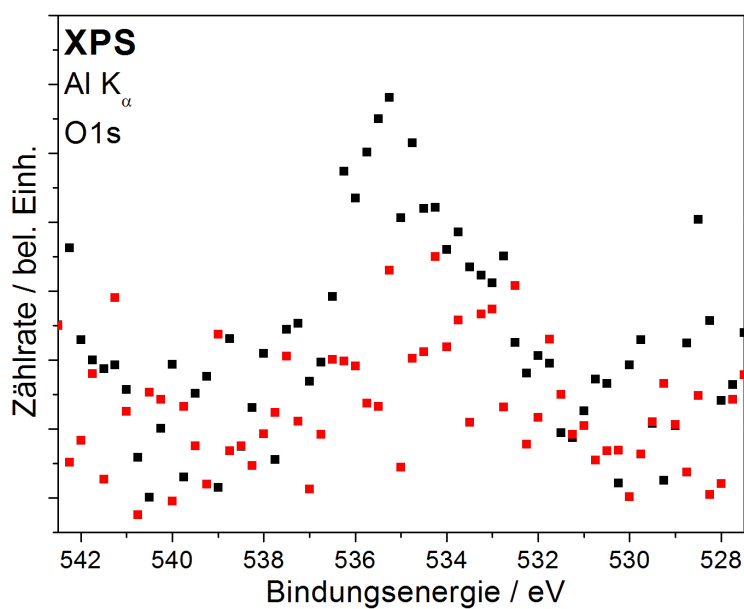


Abbildung 5.40.: XPS-O1s-Spektren von Sinapylalkohol vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)

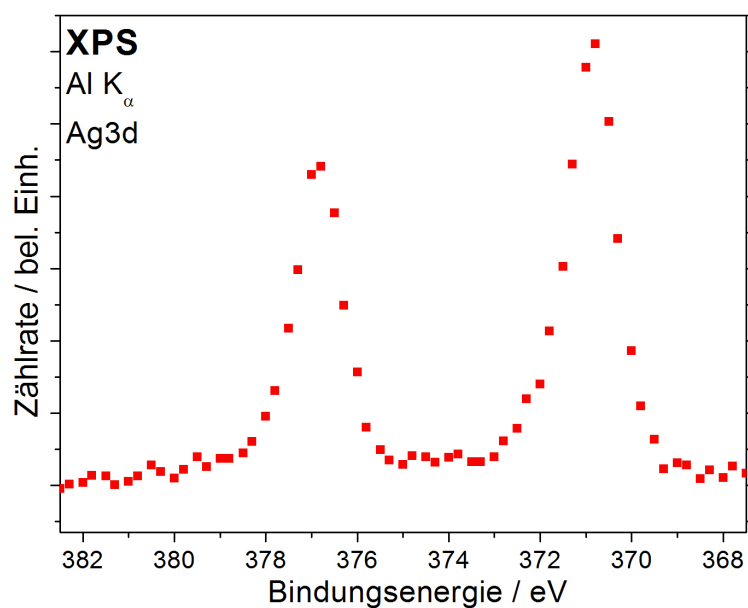


Abbildung 5.41.: XPS-Ag3d-Spektrum von Sinapylalkohol nach der Adsorption von Silber

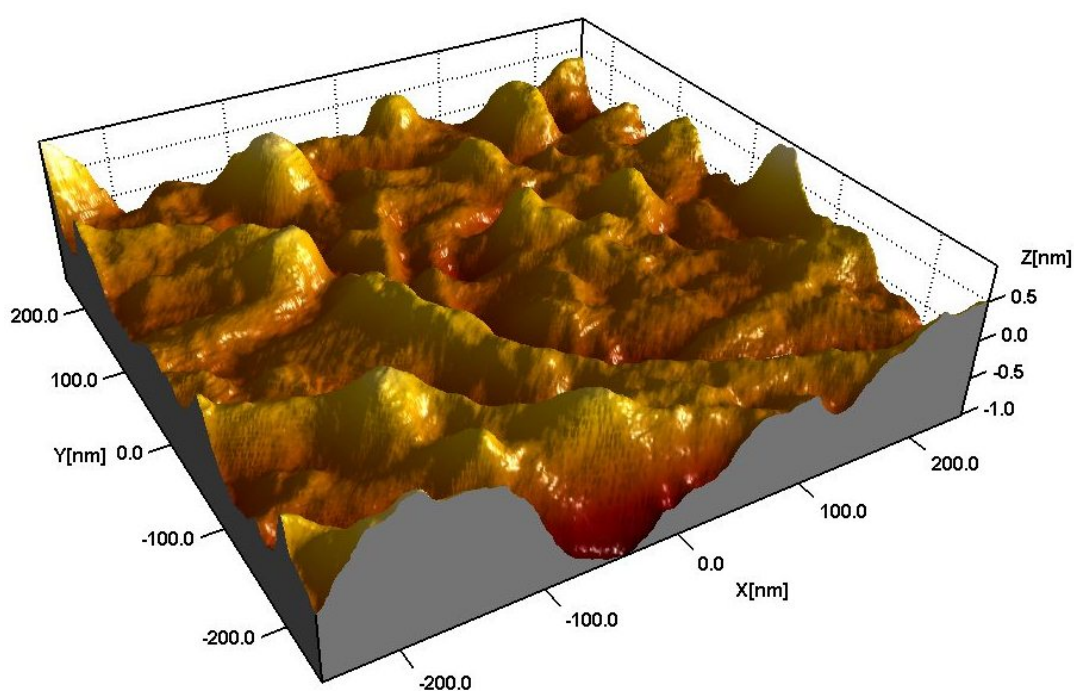


Abbildung 5.42.: AFM-Bild einer Sinapylalkoholschicht nach der Adsorption von Silber und anschließendem Kontakt mit Luft

weitere chemische Komponenten als den metallischen Zustand (vgl. Abschnitt 4.6). Das AFM-Bild der Sinapylalkoholschicht nach der Adsorption von Silber und anschließendem Kontakt mit Luft in Abbildung 5.42 zeigt eine grob strukturierte, raue Oberfläche. Im Gegensatz zu silberbedecktem Zimtalkohol oder Coniferylalkohol finden sich hier nur wenige Nanopartikel, die wesentlich weniger gleichmäßig geformt sind. Dazwischen finden sich unregelmäßige Strukturen, wie beispielsweise ein langgezogener Kamm und plateauartige Bereiche. Nichtsdestotrotz lässt eine derartige Strukturierung bei gleichzeitigem Ausbleiben von typischen Artefakten, wie sie von kleinen und mittelgroßen Adsorbatmolekülen im AFM erzeugt werden würden, auf eine Zersetzung des Sinapylalkohols analog zu Coniferylalkohol und Zimtalkohol schließen.

5.4. Lignin

Das dritte Monolignol p-Cumarylalkohol kommt verstärkt in Gräsern, aber weniger in Bäumen vor [Ric97] und wird daher im Rahmen dieser Arbeit nicht in Betracht gezogen. Als Zwischenstufe zwischen Zimtalkohol und Coniferylalkohol sollte sich hier jedoch auch kein neuer Sachverhalt bei der Adsorption von Silber ergeben. Die drei untersuchten Modellsysteme jedoch haben allesamt eine Bildung von Nanopartikeln nach der Adsorption von Silber und Kontakt mit Luft gezeigt, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Komplexbildung zwischen dem Silber und dem π -System des organischen Moleküls zurückführen ließ. Dies soll nun auf das Polymer Lignin erweitert werden.

Abbildung 5.43 zeigt MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Lignin wie präpariert (schwarze Linien), nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Linien) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Linien). Aufgrund der großen Ligninschichtdicke findet während der Messung eine Aufladung statt, die eine Schulter auf der hochenergetischen Seite des Sekundärelektronenpeaks erzeugt. Die tatsächlichen Valenzbandstrukturen bleiben an den gleichen Stellen wie bei den Modellsystemen, was auf eine sehr inhomogene Aufladung hinweist. Die Valenzbandstrukturen sind darüber hinaus stark verbreitert, was zum Teil durch die Aufladung bedingt ist. Auf der anderen Seite wird dies sicherlich dadurch mit verursacht, dass bei den Makromolekülen des Lignins eine Koordination der Moleküle untereinander kaum möglich ist, sodass eine dadurch verursachte und von kleineren Adsorbatmolekülen bekannte, gleichmäßige geometrische Ausrichtung hier ebenfalls nicht stattfinden kann. Nichtsdestotrotz reproduziert die Messung gut die Valenzbandspektren aus der Literatur (vgl. [KVMF10, Kla09, HRL⁺12]). Nach der Adsorption von 1,8 nm Silber, also der gleichen Dosis wie bei den Modellsystemen, ist die aufladungsbedingte Schulter in MIES und UPS verschwunden. Die Austrittsarbeit betrug zu diesem Zeitpunkt 3,9 eV. Der Sekundärelektronenuntergrund hat dadurch stark abgenommen, eine geringe Intensitätszunahme in der auslaufenden Flanke unterhalb von 5 eV Bindungsenergie im MIES-Spektrum könnte bereits ein erster Hinweis auf das adsorbierte Silber sein. Im UPS-Spektrum findet sich um 5 eV eine sehr deutliche Intensitätszunahme. Diese könnte von der Ag_{4d}-Struktur stammen, welche aber noch

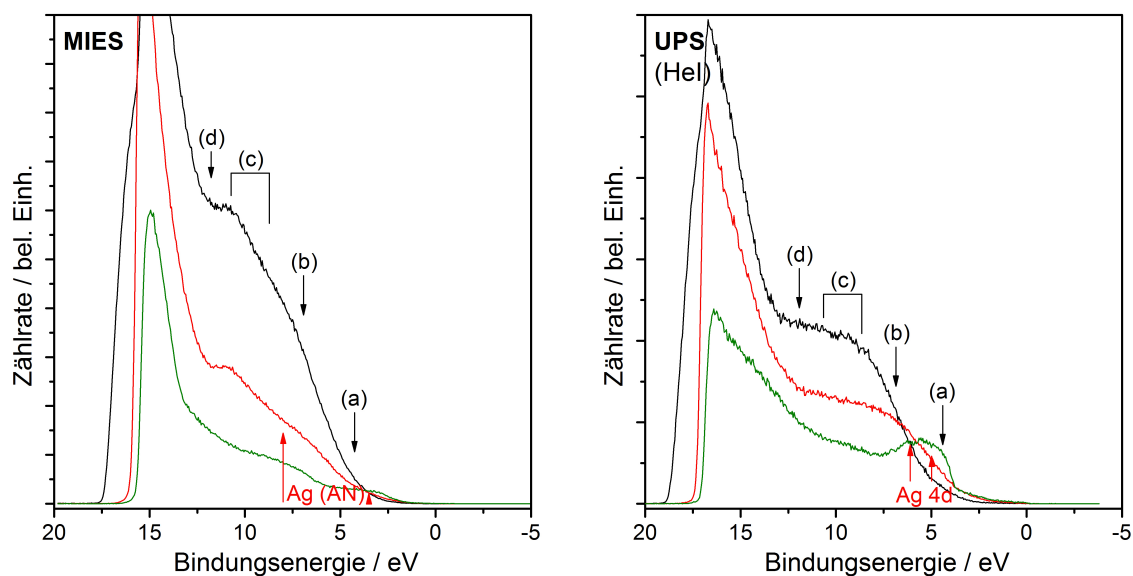


Abbildung 5.43.: MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Lignin wie präpariert (schwarze Linien), nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Linien) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Linien)

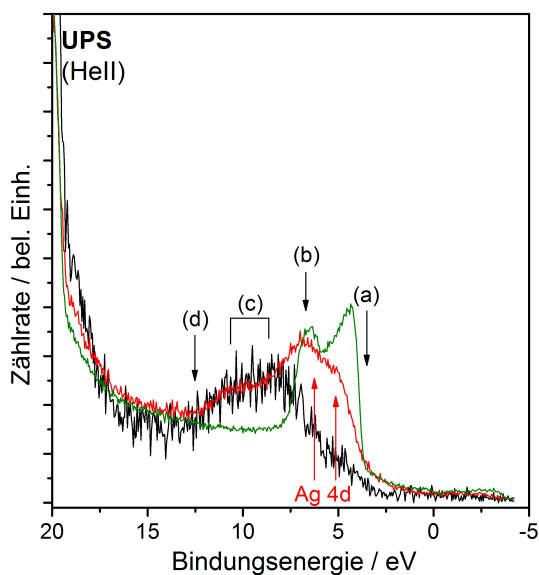


Abbildung 5.44.: UPS-(HeII)-Spektren von Lignin wie präpariert (schwarze Linie), nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Linie) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Linie)

nicht sicher identifiziert werden kann. Ein messbares Signal bis zur Fermikante weist aber bereits auf die Ausbildung eines Leitungsbandes hin. Nach der Adsorption von weiterem Silber zu insgesamt 9,0 nm verringert sich die Intensität von Sekundärelektronenpeak und -untergrund weiter, die Austrittsarbeit steigt auf 4,1 eV. Sowohl im MIES- wie auch im UPS-(HeI)-Spektrum finden sich nun deutlich und fast ausschließlich die bekannten Valenzbandstrukturen von Silber (vgl. Abschnitt 4.6).

Diese Entwicklung wird von den UPS-(HeII)-Spektren in Abbildung 5.44 unterstrichen. Während die Valenzbandstrukturen des frisch präparierten Ligninfilms (schwarze Linie) mit den Modellsystemen vergleichbare Strukturen aufweisen, kommen nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Linie) eine deutliche Ag4d-Struktur und ein Leitungsband hinzu. Nach weiterer Silberadsorption bis auf insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Linie) ist nur noch ausschließlich der Ag4d-Peak zu sehen, die Valenzbandstrukturen des Lignins sind vollständig verschwunden. Außerdem ist die Leitungsbandkante deutlicher ausgeprägt, zusätzliche Intensität im Bereich zwischen 0 eV und 4,5 eV oberhalb des Fermi-niveaus zeigen deutlich die Ausbildung von Bandlückenzuständen durch das adsorbierte Silber an.

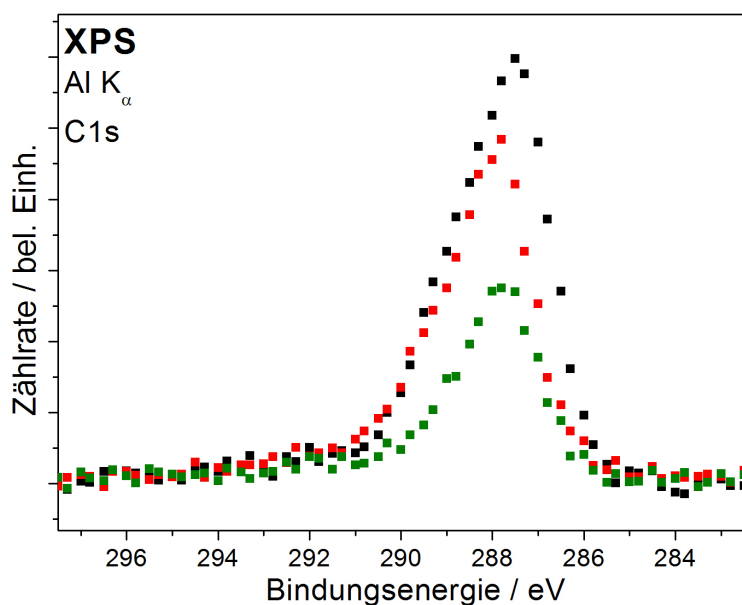


Abbildung 5.45.: XPS-C1s-Spektren von Lignin wie präpariert (schwarze Punkte), nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Punkte) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Punkte)

Die XPS-C1s-Spektren von Lignin wie präpariert (schwarze Punkte), nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Punkte) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Punkte) in Abbildung 5.45 zeigen eine ähnliche Verteilung chemischer

Komponenten wie zuvor an. Das Spektrum des mit 1,8 nm Silber bedeckten Ligninfilms weist gegenüber dem frisch präparierten Film nur eine unwesentliche Abschwächung der Gesamtintensität auf, an der niederenergetischen Flanke jedoch ist die Struktur wesentlich stärker abgeschwächt. Dies weist darauf hin, dass eine Komponente dort desorbiert ist. Es handelt sich dabei höchstwahrscheinlich um flüchtige Lösungsmittelreste aus der Präparation. Bei weiterer Adsorption von Silber sinkt die Gesamtintensität weiter, ohne deutliche Änderungen in der Form der C1s-Struktur, dh. der Zusammensetzung aus den einzelnen chemischen Komponenten zu verursachen.

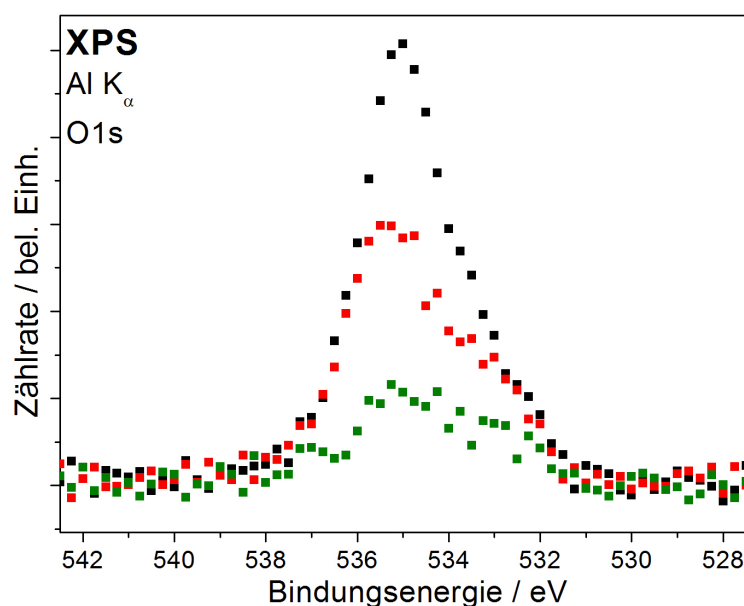


Abbildung 5.46.: XPS-O1s-Spektren von Lignin wie präpariert (schwarze Punkte), nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Punkte) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Punkte)

Für die XPS-O1s-Spektren von Lignin wie präpariert (schwarze Punkte), nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Punkte) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Punkte) in Abbildung 5.46 finden wir im Vergleich zu den Modellsystemen einen zusätzlichen, starken Anteil einer Komponente bei höheren Bindungsenergien. Dieser wird wahrscheinlich ebenfalls von adsorbierten Resten aus der Präparation an Luft verursacht und hängt dementsprechend mit der zusätzlichen Komponente in der C1s-Struktur zusammen. Mit steigender Menge des adsorbierten Silbers nimmt dieser Anteil jedoch sowohl wesentlich stärker ab als die Komponente auf der niederenergetischen Seite der O1s-Struktur und auch als die Intensität der Au4f-Struktur des Substrats. Es ist also davon auszugehen, dass diese Reste aus der Präparation durch das adsorbierte Silber verdrängt werden.

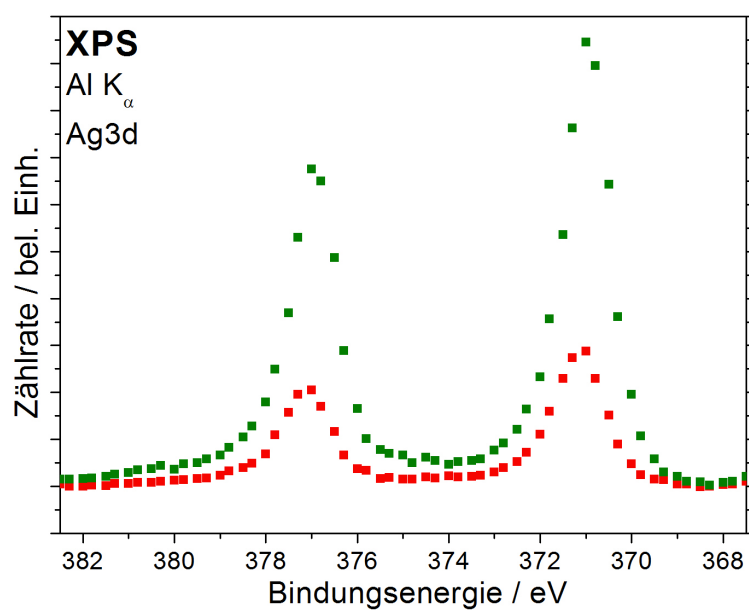


Abbildung 5.47.: XPS-Ag3d-Spektren von Lignin nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Punkte) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Punkte)

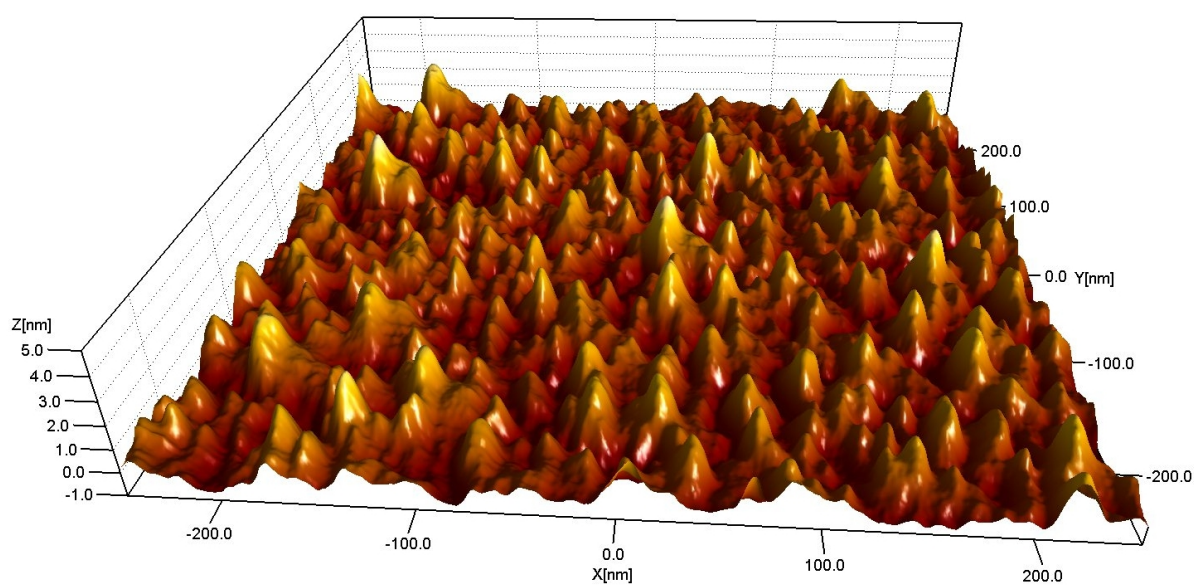


Abbildung 5.48.: AFM-Bild einer Ligninschicht nach der Adsorption von 9,0 nm Silber und anschließendem Kontakt mit Luft

In Abbildung 5.47 zeigen die XPS-Ag3d-Spektren von Lignin nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Punkte) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Punkte) keinen Hinweis auf chemische Komponenten zusätzlich zum rein metallischen Silber. Die zunehmende Intensität der Struktur verhält sich dabei entsprechend der aufgetragenen Menge an Silber.

Im AFM zeigen sich für die Lignin-Schicht nach der Adsorption von 9,0 nm Silber und anschließendem Kontakt mit Luft über die gesamte Probenoberfläche gleichmäßig verteilte Nanopartikel, wie in Abbildung 5.48 dargestellt. Diese entsprechen sehr gut den ursprünglich auf dem silberbedeckten Zimtalkoholfilm gefundenen Nanopartikeln. Bei einem ähnlichen Valenzband mit ebenfalls vorhandenen π -Systemen der im Lignin vorhandenen C₆-Ringe und dem Ausbleiben spektroskopischer Hinweise auf eine derartige Agglomeration der adsorbierten Atome im Vakuum (vgl. dazu Abbildung 5.1) weist alles auf einen Prozess der Partikelbildung auf Lignin hin, der mit der auf Zimtalkohol gefundenen Zersetzung vergleichbar sein dürfte.

5.5. Zusammenfassung der Wechselwirkung von Silber mit Lignin

Die Ligninschichten zeigten ebenso wie die Präkursoren des Lignins zunächst keine chemische Wechselwirkung mit Silber. Die Silberatome lagen dabei auf und möglicherweise ebenfalls in den Schichten physisorbiert vor. Beim Kontakt mit Wasser oder anderen Sauerstoffdonatoren wurde dann eine Zersetzung der organischen Moleküle und eine gleichzeitige Agglomeration des Silbers zu Nanopartikeln gefunden. Bei einem Durchmesser der Nanopartikel von mehr als 10 nm kamen beide Vorgänge dann zum Erliegen. Anhand von Plasmabehandlungen und Literaturvergleichen konnten für diese Zersetzungsreaktion die aromatischen Gruppen als ausschlaggebend identifiziert werden.

Kapitel 6.

Messungen an Zellulose und seinen Modellsystemen

Nachdem im vorhergegangenen Kapitel eine Zersetzung des Lignins ausgehend von den aromatischen Gruppen und eine gleichzeitige Bildung von Nanopartikeln gefunden wurden, sollen hier nun die Wechselwirkung von Silber mit Zellulose und seinen Modellsystemen dargestellt werden.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen an Glukose als Monomer, Cellobiose als Dimer und Zellulose als Polymer werden dabei anhand der zunächst präsentierten Literaturübersicht diskutiert. Für die Auswertung der XPS-C1s-Detailspektren wurden dieselben Bedingungen eingesetzt, wie bereits für Lignin und die dazu gehörigen Modellsysteme. Die hier gezeigten AFM-Aufnahmen wurden von John Meuthen durchgeführt und aufgetragen.

6.1. Revision Valenzbandzustände

Die gemessenen Valenzbandzustände sind nicht in der gleichen Art eindeutig auf die ursprünglichen Zustände zurückzuführen, wie das bei den kernnahen Zuständen in den XPS-Spektren der Fall ist. Um so mehr ist die Interpretation auf theoretische Rechnungen, gemessene Referenzen und eine möglichst genauere Kenntnis der Probe angewiesen. In der Literatur findet sich aber nun keine Referenzen, weder aus Simulationen noch aus Messungen. Aus diesem Grund wurde dem Ansatz von Klarhöfer gefolgt [Kla09], bei dem die Valenzzustände diverser Modellsysteme zu Rate gezogen werden (vgl. [DMVMF12]). Die typischen Bindungsenergien für einfache aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, d.h. Molekülorbitale (MO) auf Basis des C2s- und des C2p-Atomorbitals (AO) in CH₃-Gruppen sowie den C–C- und C=C-Bindungen organischer Moleküle sind für die Interpretation der Messergebnisse von den Valenzbandzuständen von Benzol [KKA⁺81], Propan [KKA⁺81], Propen [KKA⁺81], Polypropylen (PP) [EKAC95, FS98] und Polyethylen (PE) [OM04] abgeleitet.

Die auf den C2p- und O2p-Atomorbital basierenden, reinen oder hybridisierten Molekülorbitale wurden anhand von Phenol [KKA⁺81] und Polyvinyl-Alkohol (PVA) [BMV⁺91, IKA95, SIE⁺00] für OH-Gruppen identifiziert, die an organische Moleküle gebunden

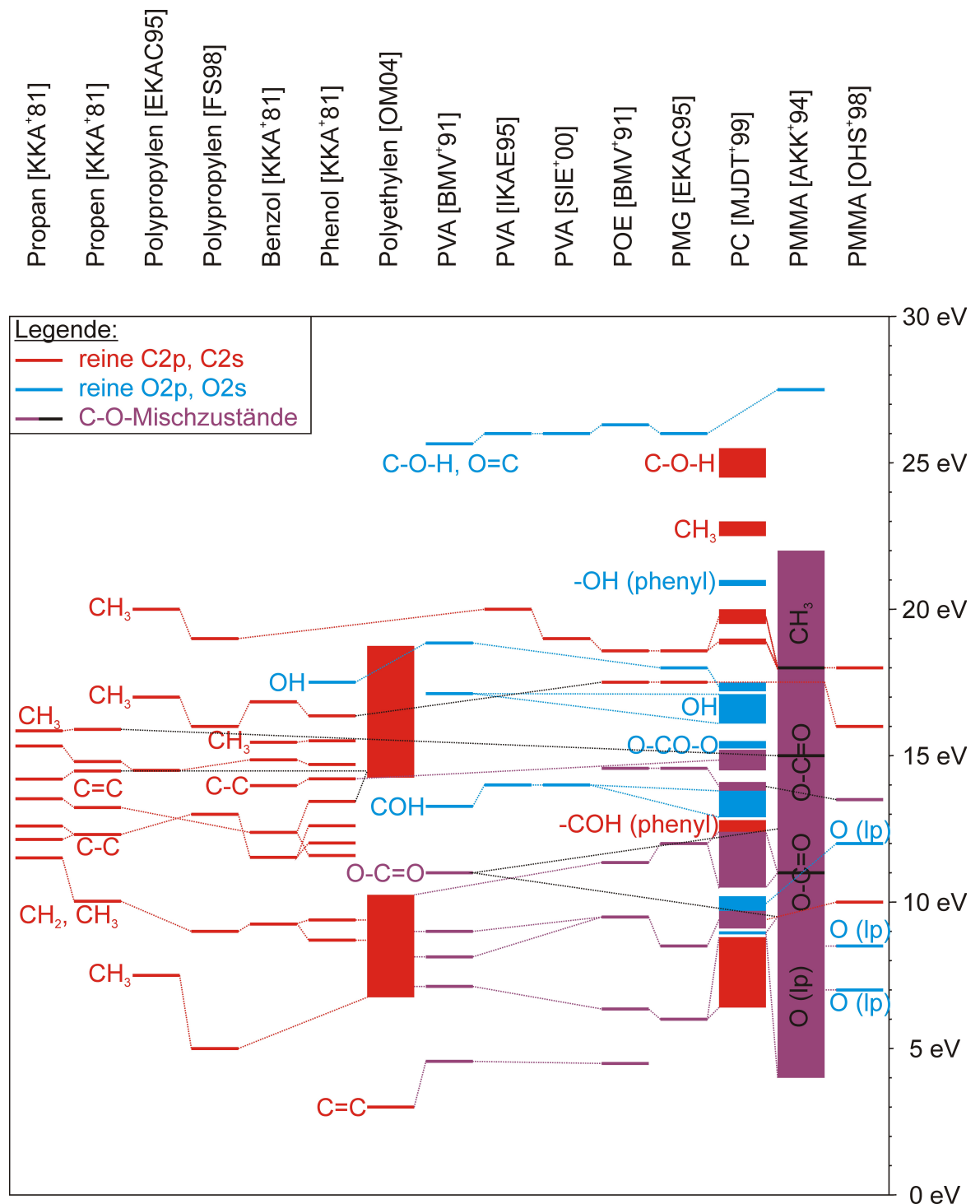


Abbildung 6.1.: Zusammenfassung aller Valenzzustände der Modellsysteme für Glukose aus der Literatur, aufgetragen gegen die jeweilige Bindungsenergie

sind. Für C–O–C-Gruppen wurde Polyoxyethylen (POE) [BMV⁺91] als Modellsystem genutzt, für O–CH₃-Gruppen Poly(Methyl Methacrylat) (PMMA) [AKK⁺94, OHS⁺98] und für C=O-Gruppen Polycarbonat (PC) [MJDT⁺99] und PMMA.

Alle Bindungsenergien, zugehörige organische Gruppen und die zugrundeliegenden Atomorbitale sind in Abbildung 6.1 zusammengefasst. Dabei sind alle reinen C2s- und C2p-Zustände in rot dargestellt, alle reinen O2s- und O2p-Zustände in blau und Hybridzustände aus den Atomorbitalen von Kohlenstoff und Sauerstoff in violett. Zusammengehörige Molekülorbitale sind mit gestrichelten Linien verbunden. Eine ausführlichere Angabe der Strukturen ist im Anhang in den Tabellen A.1, A.2 und A.3 zusammengefasst.

Die Photoionisations-Wechselwirkungsquerschnitte der beteiligten Atomorbitale bei Anregung mittels UV-Strahlung der HeI-Linie (21,2 eV) stehen zueinander im Verhältnis von 268:9:3 für O2p : C2p : H1s. Das O2p-Orbital ist also etwa 30-mal so intensiv wie das C2p-Orbital [YL85]. Im Gegensatz zum Lignin und den Phenylpropanoiden in Kapitel 5, sind in Glukose, Cellobiose und Zellulose Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome zu gleichen Teilen vertreten. Es ist also davon auszugehen, dass man im Bereich bis etwa 13 eV nahezu ausschließlich die Beiträge des Sauerstoffs sieht. Bei größeren Bindungsenergien finden sich dagegen auch Anteile des C2-Orbitals, dessen Intensität etwa 10-mal so groß ist, wie die des C2s-Orbitals (vgl. [HRL⁺12]).

Da für Cellobiose in der Literatur genausowenig Referenzen wie für Glukose vorhanden

Tabelle 6.1.: Valenzbandstrukturen von Zellulose nach [DMS⁺05]

Energie	AO-Anteile	Orbitalcharakter	funktionelle Gruppe
8 eV	O2p	p π (lone pair), anti-bindend	-O-
	C2p, O2p	p σ (O,C2p - O,C2p), bindend	-C-O, -C-C
	C2p, O2p	p σ (O2p - C2p), bindend	-O-C
15 eV	O2p	p σ (C2s - O2p), bindend	-O-C
	O2s	p σ (O2s - C2p), bindend	-C-O
19 eV	O2s, C2s	s σ (C2s-C2s), bindend	-C-C
26 eV	O2s	s σ (O2s - C2s), bindend	-O-C

sind, vergleichen wir die Valenzbandstrukturen der Modellsysteme für die organischen Gruppen zunächst mit den Literaturwerten für Zellulose, die in Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2 zusammengefasst sind. Beide Quellen geben π -artige O2p-Orbitale aus Gruppen mit freien Valenzen (*engl.* „lone pairs“) als Ursprung der Strukturen um 8 eV an. Die Bindungsenergie ist dabei etwas geringer als in [MJDT⁺99, OM04] und passt besser zu gemischten MOs aus C2p und O2p (vgl. [AKK⁺94]). Weitere Anteile σ -artiger MOs in der Struktur bei 8 eV liegen damit bei kleinerer Bindungsenergie als in den Modellsystemen PVA (vgl. [BMV⁺91]) oder PMMA (vgl. [AKK⁺94]). Die nächste prägnante

Tabelle 6.2.: Valenzbandstrukturen von Zellulose nach [HRL⁺12]

Bindungsenergie	AO-Anteile	funktionelle Gruppe
8,0 eV	O2p	-O-
16,0 eV	O2p	-O-
	C2p	-C-
17,5 eV	C2p	-C-C-OH, -O-CH ₃
19,5 eV	O2p	-O-
	C2p	-C-
27,0 eV	O2s	-C-O-C-

Struktur nennen die beiden Referenzen um 15 eV respektive 16 eV. Die Bindungsenergie dieser Strukturen ist damit größer als bei den Modellsystemen POE (vgl. [BMV⁺91]), PMG (vgl. [EKAC95]), PC (vgl. [MJDT⁺99]) oder PMMA (vgl. [AKK⁺94, OM04]). Die in [HRL⁺12] angegebene Struktur bei 17,5 eV wird von Haensel et. al. einem gemischten Orbital aus O2p- und C2p-AOs in OH-Gruppen zugeordnet und stimmt damit sehr gut mit den C-O-H-Gruppen in Polycarbonat überein (vgl. [MJDT⁺99]). Die Gruppe bei etwa 19 eV wird von Danielache et. al. und Haensel et. al. unterschiedlichen AOs des Kohlenstoffs zugeschrieben, die Korrelation mit aliphatischen und aromatischen Kohlenstoff-Atomen reproduziert sehr gut die entsprechenden σ -artigen Zustände in PC (vgl. [MJDT⁺99]). Insgesamt funktioniert die Zuordnung der chemischen Gruppen anhand der ausgewählten Modellsysteme also offenbar zuverlässig.

6.2. Glukose

Abbildung 6.2 zeigt MIES- und UPS-(HeI)-Spektren einer 7 nm Glukoseschicht wie präpariert (schwarze Linien), nach Silberadsorption (rote Linien) und darauffolgendem Wasserangebot (blaue Linien), sowie einer 1 nm Glukoseschicht nach Silberadsorption (orange Linien). Im UPS-(HeI)-Spektrum des reinen, dicken Glukosefilms sind die Strukturen derart verbreitert, dass keine deutliche Unterscheidung möglich ist. Im MIES-Spektrum dagegen sind wesentliche Strukturen bei 6,6 eV, 9,9 eV und 11,9 – 13,4 eV, sowie eine schwache Struktur bei 7,8 eV zu sehen. Die Struktur bei 6,6 eV gehört aufgrund der kleinen Photoionisations-Wechselwirkungsquerschnitte höchstwahrscheinlich nicht zu π -artigen C-H-Gruppen wie dem Phenol C4a''-Orbital. Wahrscheinlicher ist, dass die Struktur zu π -artigen MOs auf Basis von O2p-AOs von Sauerstoffatomen mit einem lone pair gehört. Diese Strukturen liegen als reine Zustände in den Modellsystemen zwischen 7 eV und 9 eV (vgl. PC [MJDT⁺99] und PMMA [OM04]), aber im gemischten Zustand mit C2p-Beteiligung verringert sich die Bindungsenergie bis auf 4 eV (vgl.

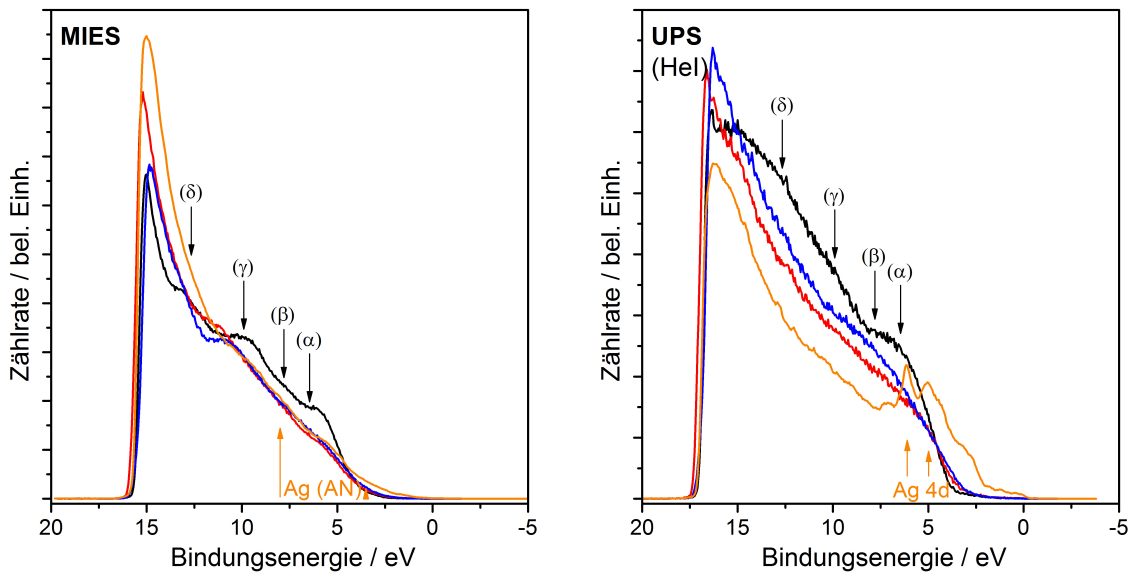


Abbildung 6.2.: MIES- und UPS-(HeI)-Spektren einer 7 nm Glukoseschicht wie präpariert (schwarze Linien), nach Silberadsorption (rote Linien) und darauffolgendem Luftangebot (blaue Linien), sowie einer 1 nm Glukoseschicht nach Silberadsorption (orange Linien)

[AKK⁺94]). Bei 9,9 eV können sich Anteile von π -artigen MOs von C-H-Gruppen wie den Phenol C4a''- und C3a''-Zuständen, aber auch eine zweite O2p-lone pair-Struktur (vgl. PC [MJDT⁺99] und PMMA [OM04]) befinden. Die Struktur 11,9 – 13,4 eV repräsentiert am ehesten σ -artige MOs in C-O-H-Gruppen, die in Polycarbonat bei der etwas größeren Bindungsenergie von 12,9 – 13,8 eV zu finden ist (vgl. [MJDT⁺99]). Die schwache Struktur bei 7,8 eV kann durch MOs auf O2p-Basis in Sauerstoffatomen mit einem lone pair verursacht werden (vgl. PC [MJDT⁺99] und PMMA [OM04]), möglicherweise aber auch durch adsorbiertes Wasser mit den drei typischen Strukturen 1b₁ bei 7,2 eV, 3a₁ bei 9,2 eV und 1b₂ bei 13,6 eV [GKSG00]. Die einzelnen Gruppen sind von Haensel et. al. nicht so detailliert aufgeschlüsselt, wie das hier anhand der Modellsysteme zugeordnet werden konnte [HRL⁺12]. Danielache et. al. geben eine Zuordnung der einzelnen Gruppen an, die vergleichbar zu diesen Schlussfolgerungen anhand der Modellsysteme ist. Die entsprechend zugeordneten Gruppen werden dort aber ebenfalls zu einer einzigen Struktur mit einer mittleren Bindungsenergie von 8 eV zusammengefasst. Ausführlicher zugeordnet wurden die Valenzband-Strukturen für Glukose bereits von Klarhöfer [Kla09].

Nach der Adsorption von Silber nimmt die Intensität des Sekundärelektronenpeaks zu, die Austrittsarbeit sinkt von 4,3 eV auf 4,0 eV (vgl. Abbildung 6.2, rote Linien). Die Intensität der Strukturen bei 6,6 eV und 7,8 eV nimmt durch das adsorbierte Silber ab,

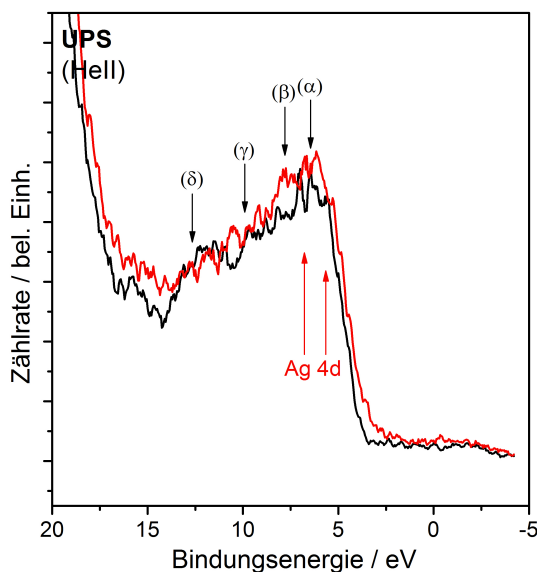


Abbildung 6.3.: UPS-(HeII)-Spektren einer 7 nm Glukoseschicht wie präpariert (schwarze Linien), nach Silberadsorption (rote Linien) und darauffolgendem Wasserangebot (blaue Linien), sowie einer 1 nm Glukoseschicht nach Silberadsorption (orange Linien)

die Struktur bei 9,9 eV dagegen scheint um 1,5 eV zu größeren Bindungsenergien zu schieben. Das darauffolgende Beaufschlagen der Probe mit einer Dosis von 3,8 L Luft führt zu einer teilweisen Umkehr des soeben beschriebenen Einflusses des adsorbierten Silbers. Für den dicken Film sind allerdings weder nach der Adsorption von Silber, noch nachdem die Probe der Luft ausgesetzt wurde die Valenzbandstrukturen des Silbers in den MIES- oder UPS-(HeI)-Spektren zu finden. Dasselbe gilt für die UPS-(HeII)-Spektren in Abbildung 6.3, welche die von Klarhöfer gemessenen Strukturen sehr gut reproduzieren (vgl. [Kla09]).

Die dünne Glukoseschicht hingegen weist nach der Adsorption von Silber große Anteile von Ag4d-Strukturen auf (vgl. Abbildung 6.2, orange Linien). Da es aber auch für diese Probe im MIES-Spektrum kaum Anzeichen der Silber-AN-Strukturen gibt, deutet dies auf einen Adsorptionsplatz des Silbers im oberflächennahen Bereich der dünnen Glukoseschicht hin.

Das XPS-C1s-Spektrum einer frisch präparierten Glukoseschicht von 7 nm Dicke ist in Abbildung 6.5 aufgetragen. Es finden sich darin fünf verschiedene chemische Komponenten, von denen die drei mittleren zur Glukose gehören. Der größte Anteil obliegt hierbei den C–O-Gruppen, an dessen Seite zu größeren Bindungsenergien sich Carbonylgruppen mit einem etwas überstöchiometrischen Anteil finden. Die Anwesenheit von Carboxylgruppen deutet auf eine leichte Kontamination der Schicht mit produk-

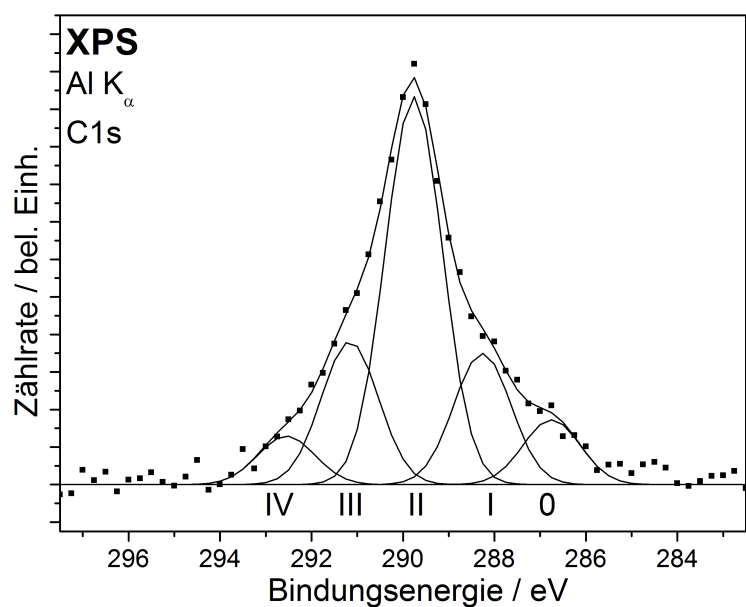


Abbildung 6.4.: XPS-C1s-Spektrum einer 7 nm Glukoseschicht wie präpariert

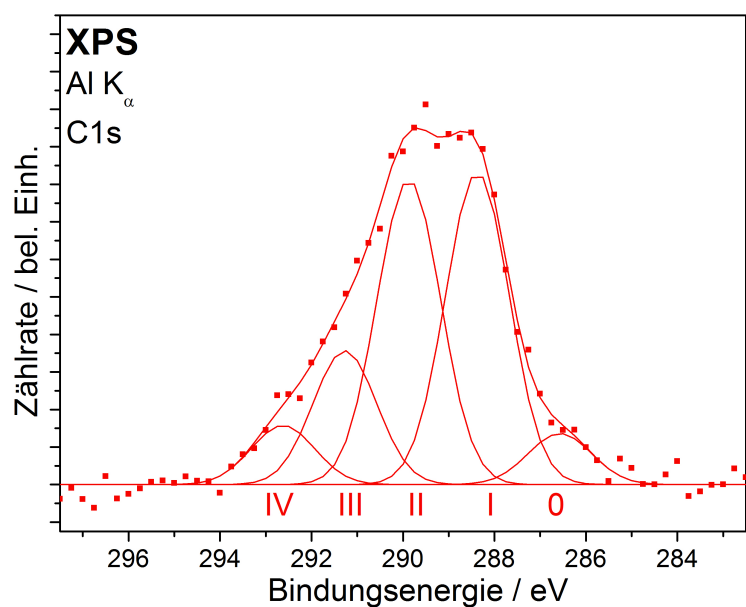


Abbildung 6.5.: XPS-C1s-Spektrum einer 7 nm Glukoseschicht nach der Adsorption von Silber

Tabelle 6.3.: Gemessene Valenzbandstrukturen von Glukose

Marke	Energie	Zuordnung	dominante / rezessive Gruppe nach [Kla09]
α	6,6 eV	O2p (lone pair)	Hydroxyl / Ethyl
β	7,8 eV	O2p (lone pair) O2p 1b ₁ in H ₂ O	Ethyl / Hydroxyl
γ	9,9 eV	O2p (lone pair) O2p 3a ₁ in H ₂ O π CH	Hydroxyl / Ethyl
δ	11,9 – 13,4 eV	σ COH	Hydroxyl / Ethyl

tionsbedingten Residuen oder Zersetzungsprodukten durch den Verdampfungsprozess hin. Ein mögliches Zersetzungsprodukt ist dabei die Anhydroglukose, welche durch Abspaltung von Wassermolekülen von der Glukose entsteht, obwohl die Zersetzung der Literatur nach erst bei höheren Temperaturen einsetzen sollte [STH⁺08]. Der zusätzliche Kohlenstoff-Peak bei sehr kleinen Bindungsenergien stammt höchstwahrscheinlich von adventivem Kohlenstoff auf dem Probenhalter. Die beiden letztgenannten Anteile bleiben genauso wie der Anteil der Carbonylgruppen während der Adsorption von Silber (vgl. Abbildung 6.5) und dem anschließenden Beaufschlagen der Probe mit Luft (vgl. Abbildung 6.6) unverändert. Der Anteil der C–O-Gruppen dagegen wird zu Gunsten der aliphatischen bzw. aromatischen Gruppen vermindert, was mit einer teilweisen Reduktion der Glukosemoleküle gleichbedeutend ist. Für den dünnen, silberbedeckten Glukosefilm ergeben sich gleiche Ergebnisse, wobei die Glukosestrukturen im Vergleich mit dem adventiven Kohlenstoff-Peak wesentlich weniger Intensität aufweisen. Die detaillierten Ergebnisse dazu sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Da die Reduktion der Glukose bei Adsorption von Silber und anschließendem Kontakt mit Luft in MIES und UPS nicht sichtbar war, muss diese innerhalb der Glukoseschicht stattfinden. Es wurde zwar keine komplette Zersetzung der Glukose gefunden, wie beispielsweise beim Zimtalkohol, trotzdem ist die Reduktion der Glukose unerwartet, da alle Studien in der Literatur nur die Oxidation von Glukose berichten (vgl. [SSM09, SZ10, PYX13, CBN⁺12, JKHR09, VGP12, PD12, CXL12]). Eine mögliche Erklärung dafür ist der Einfluss der Messungen. Da die Messmethoden MIES, UPS und XPS auf dem Auslösen von Elektronen beruhen, kommt es auf isolierenden Schichten zu Aufladungseffekten. Bei den gezeigten XPS-Messungen an der dicken Glukoseschicht betrug die Aufladung für die Silberzustände 3 V. Obwohl diese Art der elektrochemischen Reduktion von Glukose bisher nicht untersucht wurde, sollte diese Spannung wahrscheinlich ausreichen, um die Reduktion zu verursachen.

Die XPS-Detailspektren des O1s-Bereichs der dicken Glukoseschicht wie präpariert (schwarze Linien), nach der Adsorption von Silber (rote Linien) und nach anschließen-

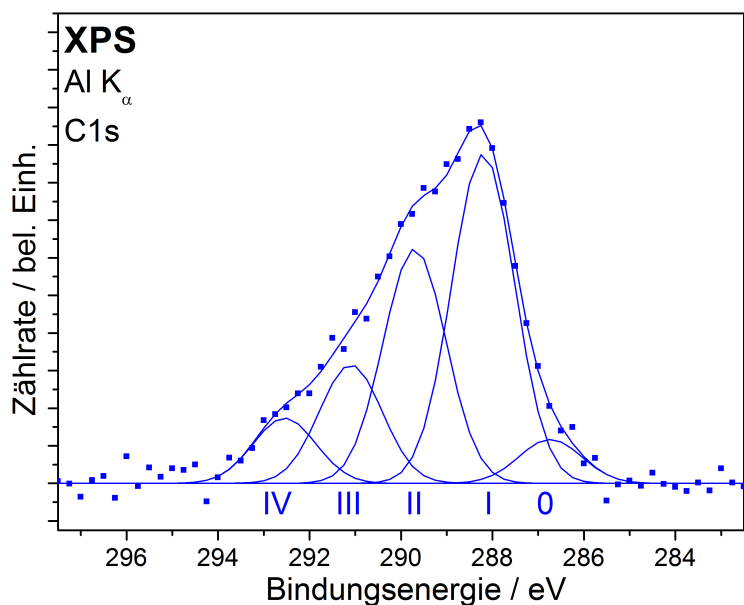


Abbildung 6.6.: XPS-C1s-Spektren einer 7 nm Glukoseschicht nach der Adsorption von Silber und darauffolgendem Luftangebot

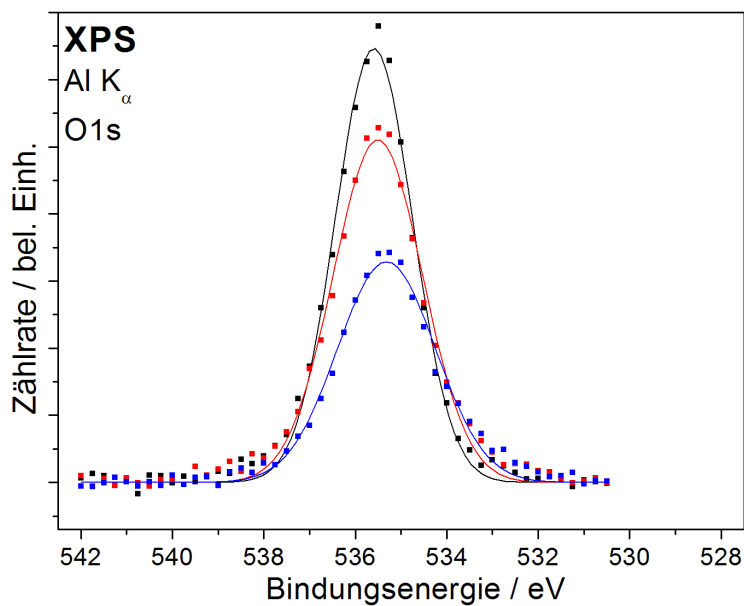


Abbildung 6.7.: XPS-O1s-Spektren einer 7 nm Glukoseschicht wie präpariert (schwarze Linien), nach der Adsorption von Silber (rote Linien) und nach anschließendem Luftangebot (blaue Linien)

Tabelle 6.4.: XPS-Ergebnisse für die C1s-Regionen zweier Glukoseschichten

System C1s				
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
7 nm Glukose	0	8 %		286,8 eV	
	I	17 %		288,3 eV	C–C
	II	50 %	1,47 eV	289,8 eV	C–O
	III	18 %		291,2 eV	O–C–O,C=O
	IV	6 %		292,6 eV	
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Silber auf 7 nm Glukose	0	6 %		286,6 eV	
	I	36 %		288,4 eV	C–C
	II	35 %	1,64 eV	289,9 eV	C–O
	III	16 %		291,3 eV	O–C–O,C=O
	IV	7 %		292,6 eV	
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Luft und Silber auf 7 nm Glukose	0	6 %		286,7 eV	
	I	42 %		288,2 eV	C–C
	II	30 %	1,62 eV	289,7 eV	C–O
	III	15 %		291,1 eV	O–C–O,C=O
	IV	8 %		292,5 eV	
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Silber auf 1 nm Glukose	0	29 %		287,4 eV	
	I	16 %		288,0 eV	C–C
	II	36 %	1,80 eV	289,5 eV	C–O
	III	19 %		290,9 eV	O–C–O,C=O

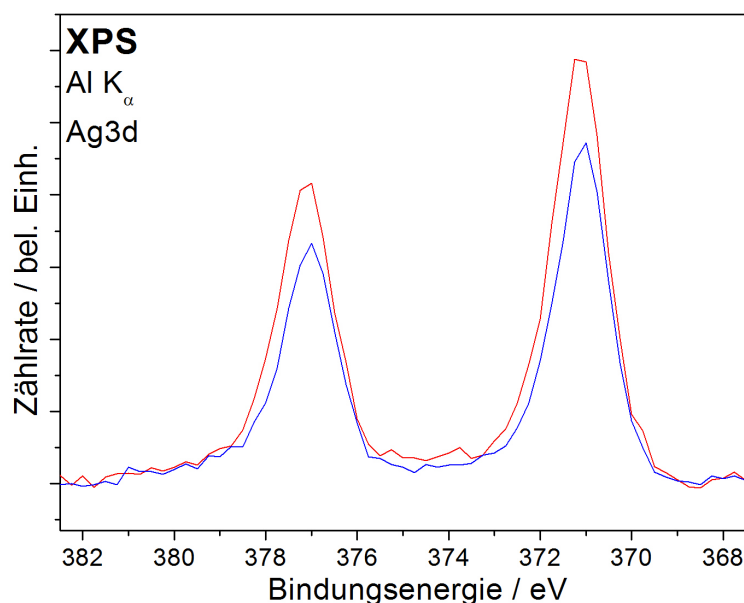


Abbildung 6.8.: XPS-Ag3d-Spektren einer silberbedeckten, 7 nm dicken Glukoseschicht vor (rote Linien) und nach Luftangebot (blaue Linien)

dem Luftangebot (blaue Linien) in Abbildung 6.7 weisen nur eine einzige Komponente auf. Diese nimmt während der beiden Behandlungsschritte deutlich ab, ohne wesentliche Änderungen in der Form zu erfahren. Die Ag3d-Spektren dieser Probe in Abbildung 6.8 zeigen keine Hinweise auf intermediäre Strukturen wie z.B. beim silberbedeckten Zimt-alkohol (vgl. 5.1.1), verlieren aber durch das Beaufschlagen der Probe mit Luft einige Intensität. Da die Desorption wesentlicher Anteile des Silbers an Luft unwahrscheinlich ist, kann dies also ein Hinweis darauf sein, dass das adsorbierte Silber in tiefere Bereiche der Glukoseschicht migriert.

Abbildung 6.9 zeigt eine AFM-Aufnahme für die dicke Glukoseschicht nach der Adsorption von Silber und Kontakt mit Luft. Es sind tropfenförmige Strukturen mit Längen von einigen Mikrometern sichtbar, die von partikelartigen Strukturen mit Längen von 400 nm und Höhen von 50 nm bedeckt sind. Für die dünne, silberbedeckte Glukoseschicht finden sich nach Kontakt mit Luft im AFM-Bild in Abbildung 6.10 keine Tropfen und die Partikel sind mit Längen von 15 nm und Höhen von 6 nm wesentlich kleiner.

Es wurde für die Wechselwirkung zwischen Glukose und verschiedenen Nanopartikeln (z.B. aus Gold, Silber, Platin) in wässrigen Lösungen eine stabilisierende Wirkung gefunden [SFR⁺09, LRQ105]. Dieser Effekt wurde auf die Interaktion von Ag–O₂- und Ag–OH-Gruppen mit den OH-Gruppen der Glukose über eine Wasserstoffbrückenbindung zurückgeführt [SFR⁺09]. Für andere Strukturen wie einkristalline Platin-Nanodrähte wurde zusätzliche zur Stabilisierung ein selbstanordnender Effekt verursacht durch diese

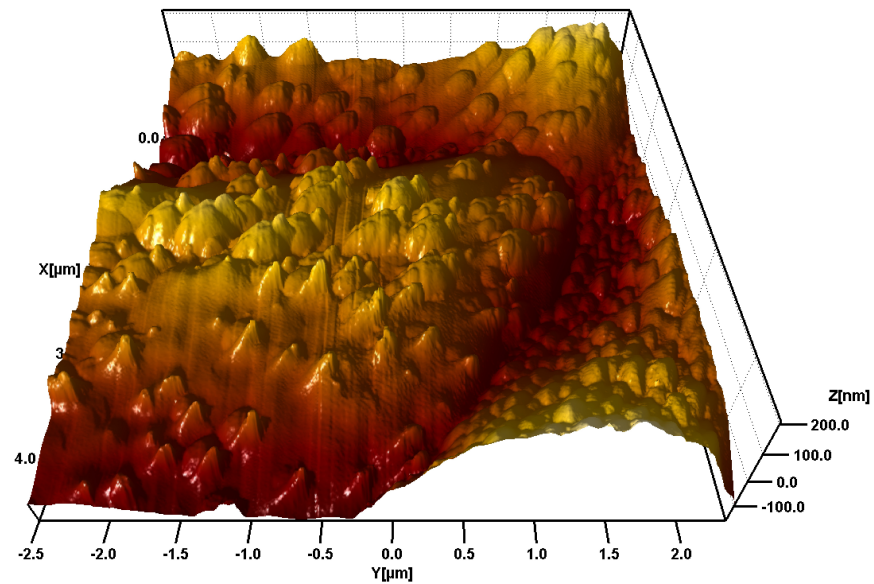


Abbildung 6.9.: AFM-Bild einer 7 nm Glukoseschicht nach der Adsorption von Silber

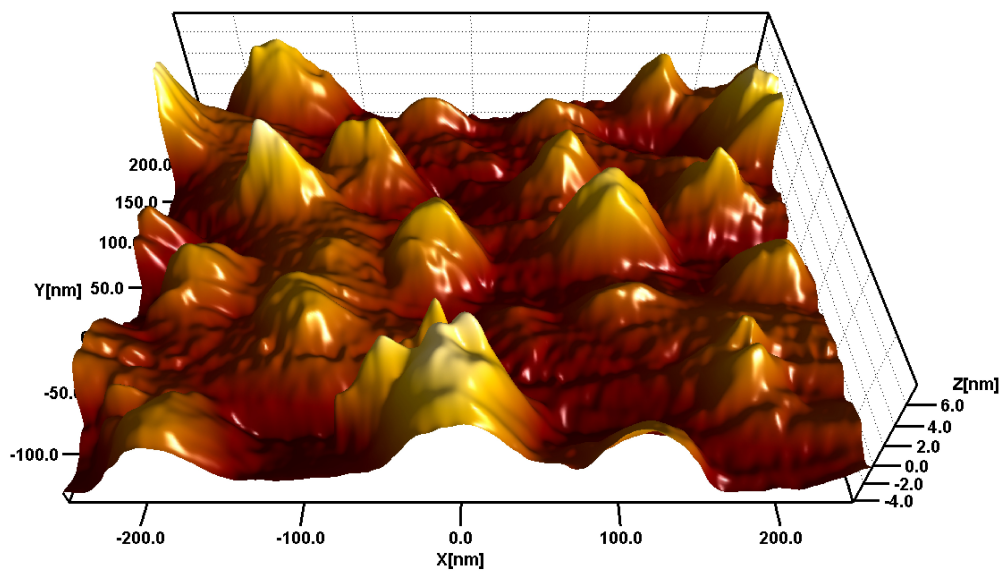


Abbildung 6.10.: AFM-Bild einer 1,8 nm Glukoseschicht nach der Adsorption von Silber

Wechselwirkungen gefunden [LRQI05].

Eine entsprechende Wechselwirkung zwischen dem adsorbierten Silber und den OH-Gruppen der Glukosemoleküle ist die wahrscheinlichste Erklärung für die Ausbildung der gefundenen Partikel. Dabei zeigen die spektroskopischen Ergebnisse, dass die Silberatome innerhalb der Glukoseschicht liegen, d.h. mit einem dünnen Glukosefilm bedeckt sein muss. Aufgrund von Oberflächenenergien ist die Bildung der Partikel nur durch den Glukosefilm allein unwahrscheinlich, sondern wird vielmehr bedingt durch das adsorbierte Silber und die in der Literatur beschriebene Wechselwirkung mit der Glukose. Die Menge des adsorbierten Silbers und die Dichte der scheinbaren Partikel lässt dabei auf Silber-Cluster mit Durchmessern von 82 nm und 9 nm für die dicke (7 nm) beziehungsweise die dünne (1,8 nm) Glukoseschicht schließen, wenn eine annähernd runde Form angenommen wird.

6.3. Cellobiose

In Abbildung 6.11 sind MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Cellobiose vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien) dargestellt. Die in Abschnitt 6.2 für Glukose gefundene Struktur zwischen 5 eV und 8 eV wird sehr exakt reproduziert. Die Struktur der Glukose bei 9,9 eV findet sich für Cellobiose als Dublett bei 10,6 eV und 11,5 eV, wobei der höherenergetische Teil weniger stark ausgeprägt ist. Anhand der

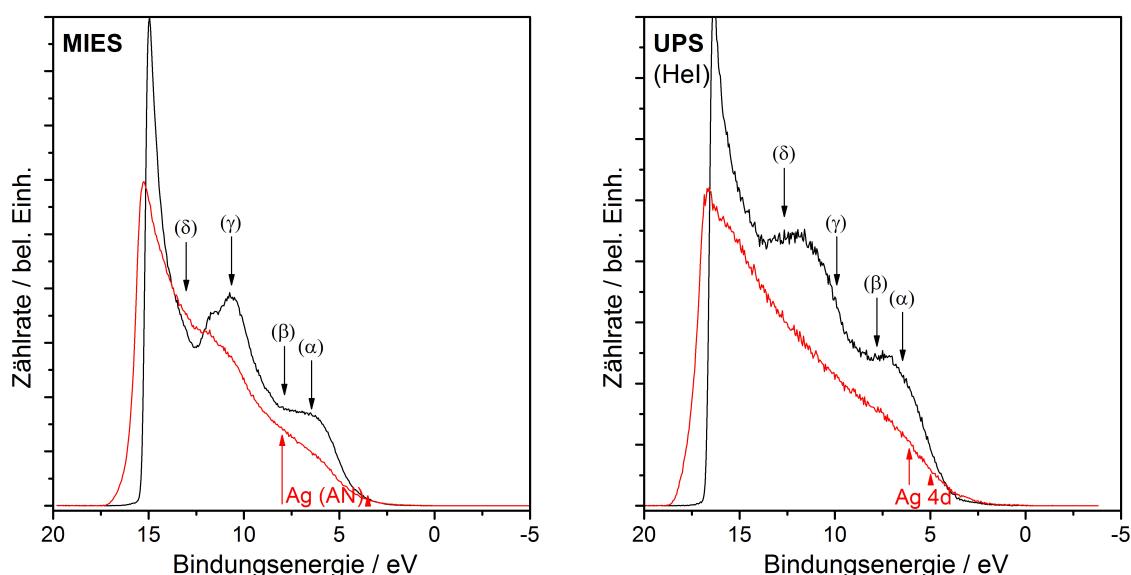


Abbildung 6.11.: MIES- und UPS-Spektren von Cellobiose vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)

Zuordnung zu Hydroxylgruppen stammt dieser kleinere Anteil wahrscheinlich aus dem Sauerstoffatom der Alkoxygruppe, welche die β (1 \rightarrow 4) Bindung zwischen den beiden Glukosemonomeren vermittelt. Die Verschiebung des größeren Anteils dieser Struktur zu höheren Bindungsenergien zeigt dabei den Einfluss der Dimerbindung auf das Gesamtsystem von Molekülorbitalen. Nach der Adsorption von Silber verbreitern sich die Valenzbandstrukturen sehr stark, ohne dass zum Silber gehörende Strukturen sichtbar werden. Die Austrittsarbeit sinkt von 4,5 eV auf 4,0 eV. Dies deutet auf einen Einfluss der oberflächennah in der Cellobioseschicht adsorbierten Silberatome auf die Anordnung der Cellobiosemoleküle in der Schicht hin.

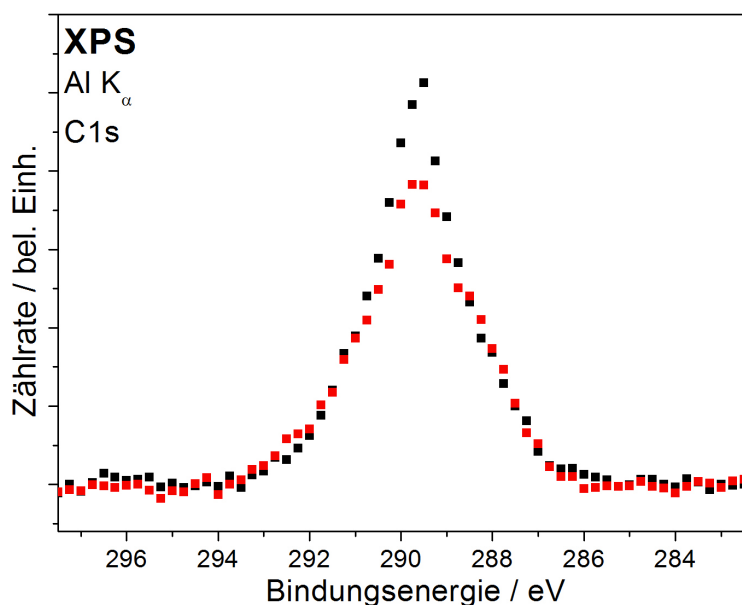


Abbildung 6.12.: XPS-C1s-Spektren von Cellobiose vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)

Die XPS-Detailspektren der C1s-Region (vgl. Abbildung 6.12) und der O1s-Region (vgl. Abbildung 6.13) der frisch präparierten Cellobiose (schwarze Punkte) reproduzieren sehr gut die Ergebnisse für Glukose. Die Adsorption von Silber (rote Punkte) ändert nichts an der Form der Strukturen und damit an der Zusammensetzung der organischen Moleküle aus chemischen Komponenten oder funktionellen Gruppen. Allein die Intensität der Strukturen sinkt aufgrund der Abschwächung durch die Silberbedeckung. Das Ag3d-Detailspektrum in Abbildung 6.14 zeigt das Peak-Duplett für metallisches Silber ohne Anzeichen auf intermediäre Strukturen, wie z.B. beim silberbedeckten Zimtalkohol (vgl. 5.1.1).

Die Abbildung 6.15 zeigt ein AFM-Bild der Cellobioseschicht nach der Adsorption von Silber und anschließendem Kontakt mit Luft für einen vizinal gestuften Teil der Gold-

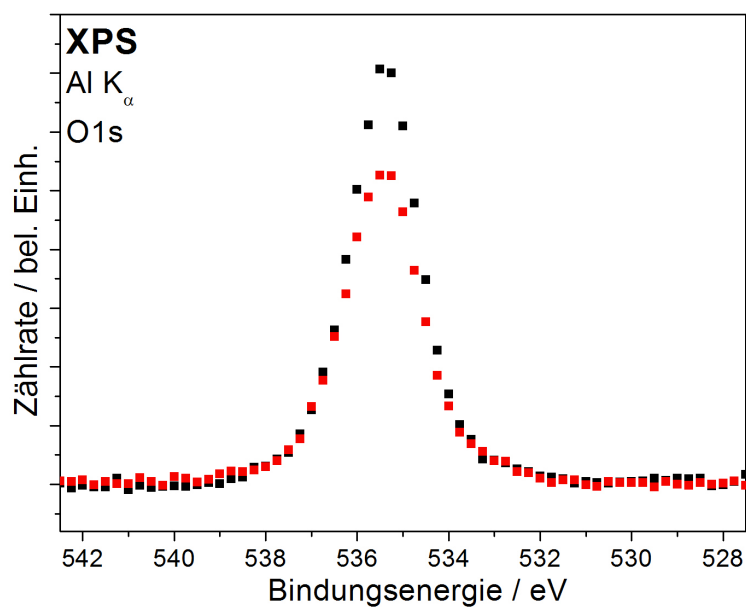


Abbildung 6.13.: XPS-O1s-Spektren von Cellobiose vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)

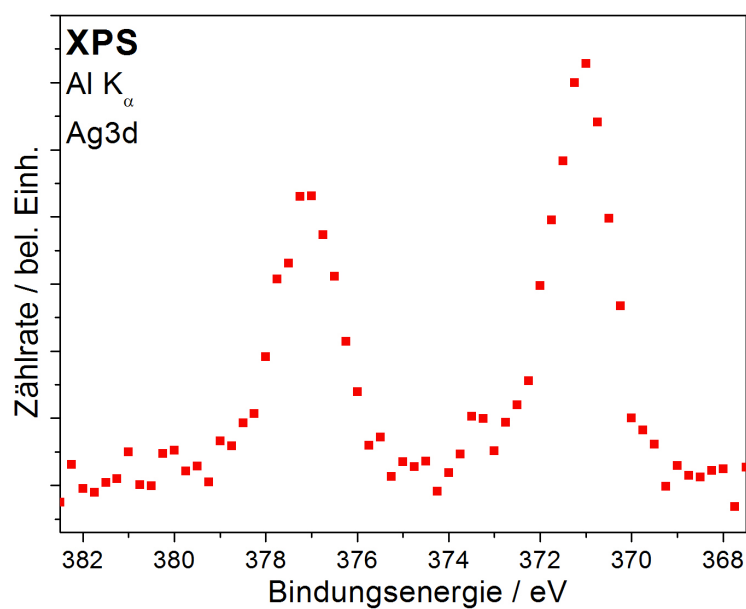


Abbildung 6.14.: XPS-Ag3d-Spektren von Cellobiose vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)

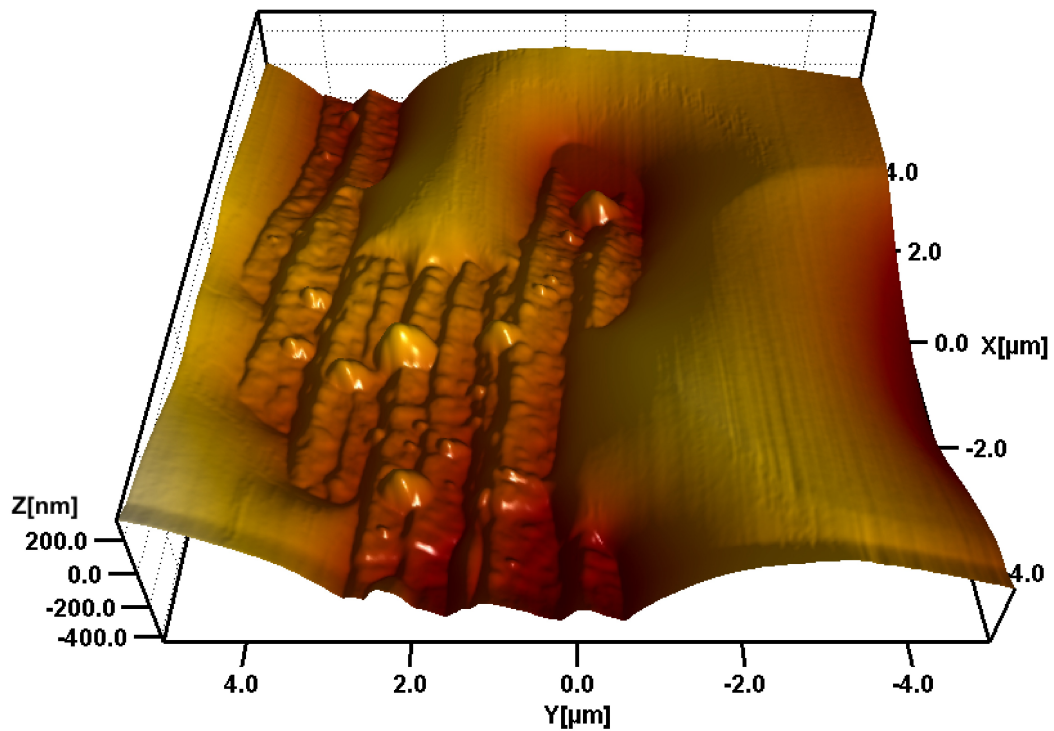


Abbildung 6.15.: AFM-Bild einer Cellobioseschicht nach der Adsorption von Silber und anschließendem Kontakt mit Luft für einen vizinalen Teil der Goldoberfläche

oberfläche. Es ist deutlich zu erkennen, dass auch hier wiederum die organische Schicht aus einzelnen Tropfen besteht. Mitten auf einem solchen Tropfen findet sich die in Abbildung 6.16 dargestellte Topographie, für die der besseren Sichtbarkeit halber die Form der Tropfenoberfläche mittels einer polynomischen Anpassung fünfter Ordnung herausgearbeitet wurde. Es finden sich auch auf dem Cellobiosetropfen wieder Partikel, die mit Längen von 350 nm und Höhen von 25 nm den auf der Glukose gefundenen Partikeln sehr ähnlich sind.

Die spektroskopischen und mikroskopischen Ergebnisse weisen damit wie bereits bei der

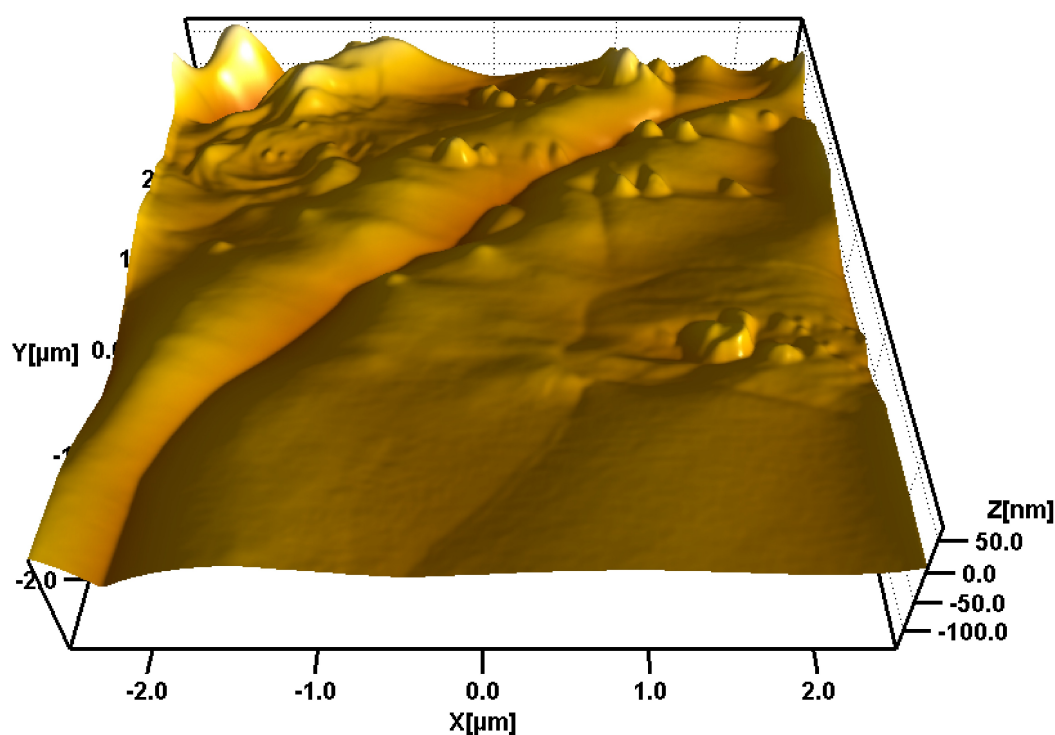


Abbildung 6.16.: AFM-Bild einer Cellobioseschicht nach der Adsorption von Silber und anschließendem Kontakt mit Luft für einen nichtgestuften Teil der Goldoberfläche

Glukose auch für Cellobiose auf eine Wechselwirkung mit den adsorbierten Silberatomen unter Bildung von Silberclustern hin, die im organischen Film gekapselt vorliegen.

6.4. Zellulose

Abbildung 6.17 zeigt MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Zellulose vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien). Die Valenzbandstrukturen der unbehandelten Zellulose reproduzieren im Wesentlichen das Spektrum von Glukose, wo-

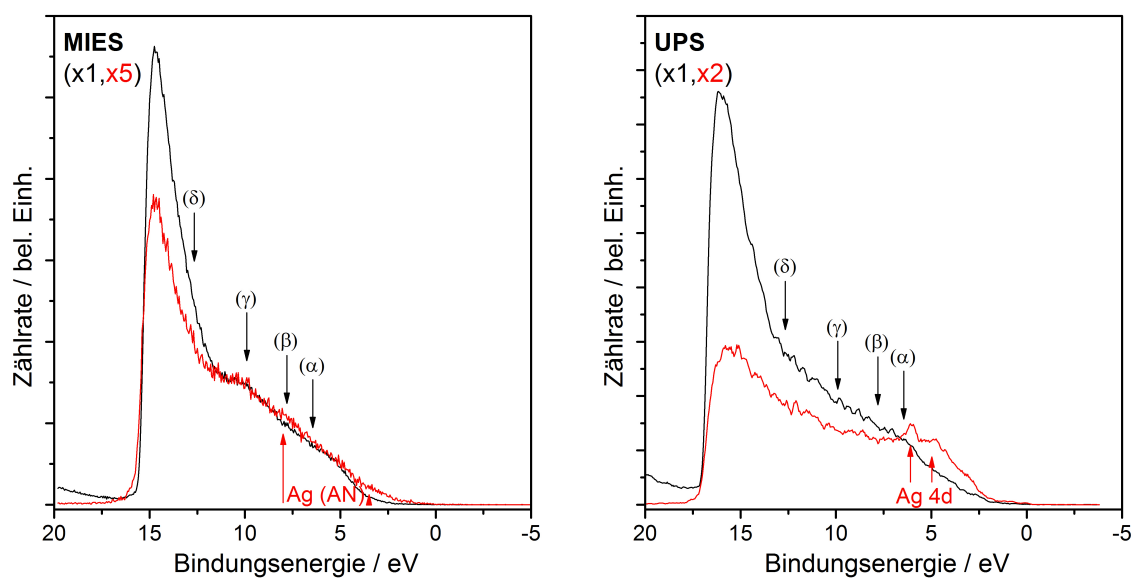


Abbildung 6.17.: MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Zellulose vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)

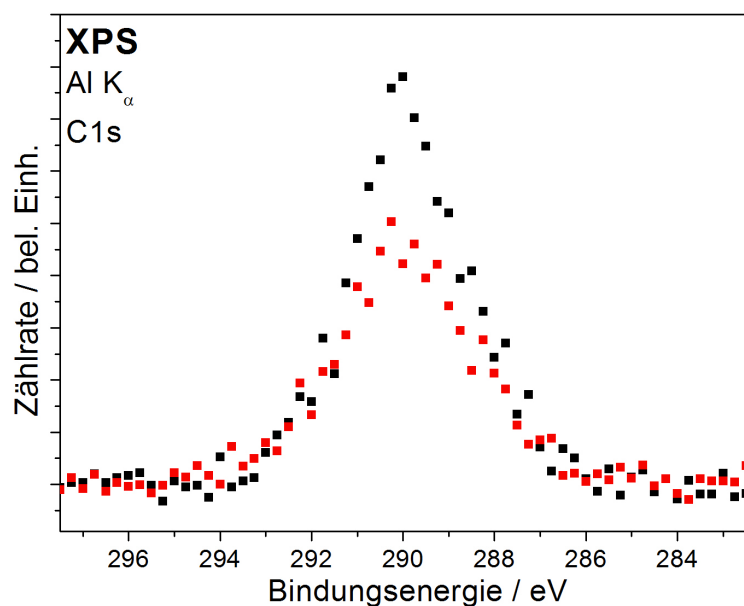


Abbildung 6.18.: XPS-C1s-Spektren von Zellulose vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)

bei die einzelnen Peaks noch deutlich verbreitert sind. Da keine Strukturen des Goldsubstrats sichtbar sind, scheint die komplette Oberfläche mit Zellulose bedeckt zu sein. Die Verteilung der Zellulose-Mikrokristalle allerdings war wesentlich zu dünn, um das Goldsubstrat komplett abzudecken, die vollständige Bedeckung könnte aber durch eine Art Lösungs-Fällungs-Reaktion kurzkettiger Zellulosemoleküle zustande kommen. Die ansteigende Intensität links des Sekundärelektronenpeaks ist durch inhomogene Aufladung bedingt. Nach der Adsorption von Silber nimmt die Gesamtintensität stark ab, sodass das MIES-Spektrum zur besseren Sichtbarkeit um einen Faktor 5 vergrößert dargestellt ist, das entsprechende UPS-(HeI)-Spektrum um einen Faktor 2 vergrößert. Die Höhe des Sekundärelektronenpeaks ist im Vergleich zu den sonstigen Strukturen wesentlich stärker vermindert. Die Austrittsarbeit von 4,4 eV bleibt bei der Adsorption von Silber nahezu unverändert. Im MIES-Spektrum finden sich nach der Adsorption von Silber eine leichte Zunahme der Intensität um 8 eV im Vergleich zu den sonstigen Strukturen, sowie das Ausbilden einer deutlichen Flanke unterhalb von 5 eV, die zu den beiden Silber-AN-Strukturen gehören (vgl. 4.6). Im UPS-(HeI)-Spektrum taucht nach der Metalladsorption um 5 eV die Ag4d-Struktur auf. Im Gegensatz zu Cellobiose und Glukose scheint das Silber beim Zellulosefilm also auf der Oberfläche zu adsorbieren. Das XPS-C1s-Detailspektrum von frisch präparierter Zellulose (schwarze Punkte) in Abbildung 6.18 entspricht dem Spektrum von Glukose. Nach der Adsorption von Silber (rote Punkte) wird die Intensität der Struktur abgeschwächt, ohne dabei die Zusammensetzung zu beeinflussen. Die O1s-Spektren von Zellulose vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte) in Abbildung 6.19 weisen einen Hauptpeak durch die OH-Gruppen vergleichbar mit der Glukose auf, aber auch eine Schulter auf der Seite niedrigerer Bindungsenergien, die möglicherweise von Lösungsmittelresten bedingt sein kann. Das in Abbildung 6.20 gezeigte Ag3d-Spektren von Zellulose nach der Adsorption von Silber (rote Punkte) weist ausschließlich das Peak-Duplett für metallisches Silber ohne Anzeichen einer zusätzlichen Spezies wie für silberbedeckten Zimtalkohol auf (vgl. 5.1.1).

Abbildung 6.21 zeigt ein AFM-Bild des gereinigten Au/Si-Substrats vor dem Aufbringen der Zellulose. Die Goldbeschichtung der Si(100) besteht offenbar aus Partikeln mit Durchmessern um 100 nm. Nach dem Aufbringen der Zellulose finden wir im Bereich zwischen den Mikrokristallen die in Abbildung 6.22 gezeigte Oberflächenstruktur. Die Goldschicht des Substrats weist zum Teil eine größere Rauigkeit als Folge der wiederholten Reinigungsprozedur in Piranha-Lösung auf (vgl. 4.1.1). Die zuvor deutlich sichtbaren Zwischenräume um die Goldpartikel scheinen nun aufgefüllt zu sein, darüberhinaus ist an dieser Position aber nichts von der Zellulose zu beobachten. Die spektroskopischen Ergebnisse weisen aber auf eine vollständige Bedeckung des Substrats mit Zellulose hin, sodass hier von einer Schicht kurzkettiger Zellulosemoleküle mit einer Dicke im Bereich weniger Nanometer ausgegangen werden kann. Die Oberflächen der Zellulose-Mikrokristalle ließen sich im AFM nicht abbilden, es fanden sich aber unregelmäßig verteilte zusätzliche Strukturen auf dem Goldsubstrat zwischen den Mikrokristallen in der Form von Hügeln oder Wällen. Eine dieser Strukturen ist in Abbildung 6.23 dargestellt. Am

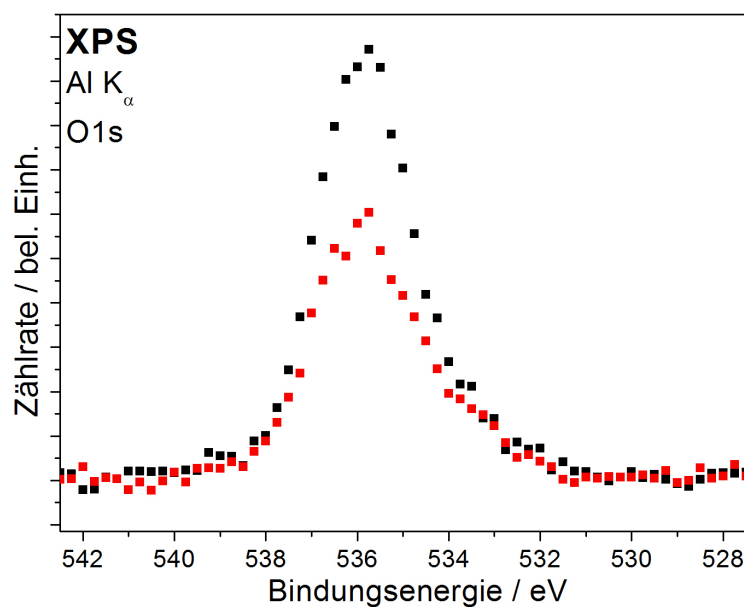


Abbildung 6.19.: XPS-O1s-Spektren von Zellulose vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)

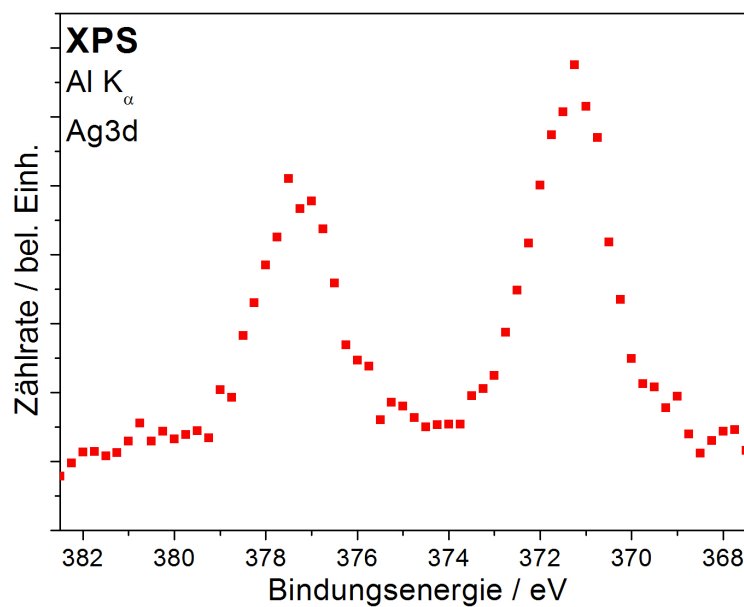


Abbildung 6.20.: XPS-Ag3d-Spektren von Zellulose nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)

rechten, oberen Rand ist die Oberfläche des Goldsubstrats zu erkennen, wobei die Strukturierung durch die Skalierung der Z-Achse auf wesentlich größere Höhen sehr verflacht dargestellt ist. Die Untersuchung der gereinigten Substrate hat keine derartigen Strukturen ergeben, sodass diese aus der Beschichtung mit Zellulose stammen müssen. Typische Verunreinigungen verursacht durch die Präparation der Zelluloseschicht an Atmosphäre (z.B. Aerosole) eignen sich nicht zur Erklärung einer wallartigen Struktur. Als wahrscheinlichste Erklärung kommt hier wohl eine Art Lösungs-Fällungs-Prozess in Frage, welcher für kurzkettige Zellulosemoleküle durchaus denkbar ist. In der Annahme, dass es sich hier also tatsächlich um eine Zelluloseausscheidung handelt, finden wir anhand dieses AFM-Bildes also keinen Hinweis auf eine Bildung von Partikeln für silberbedeckte

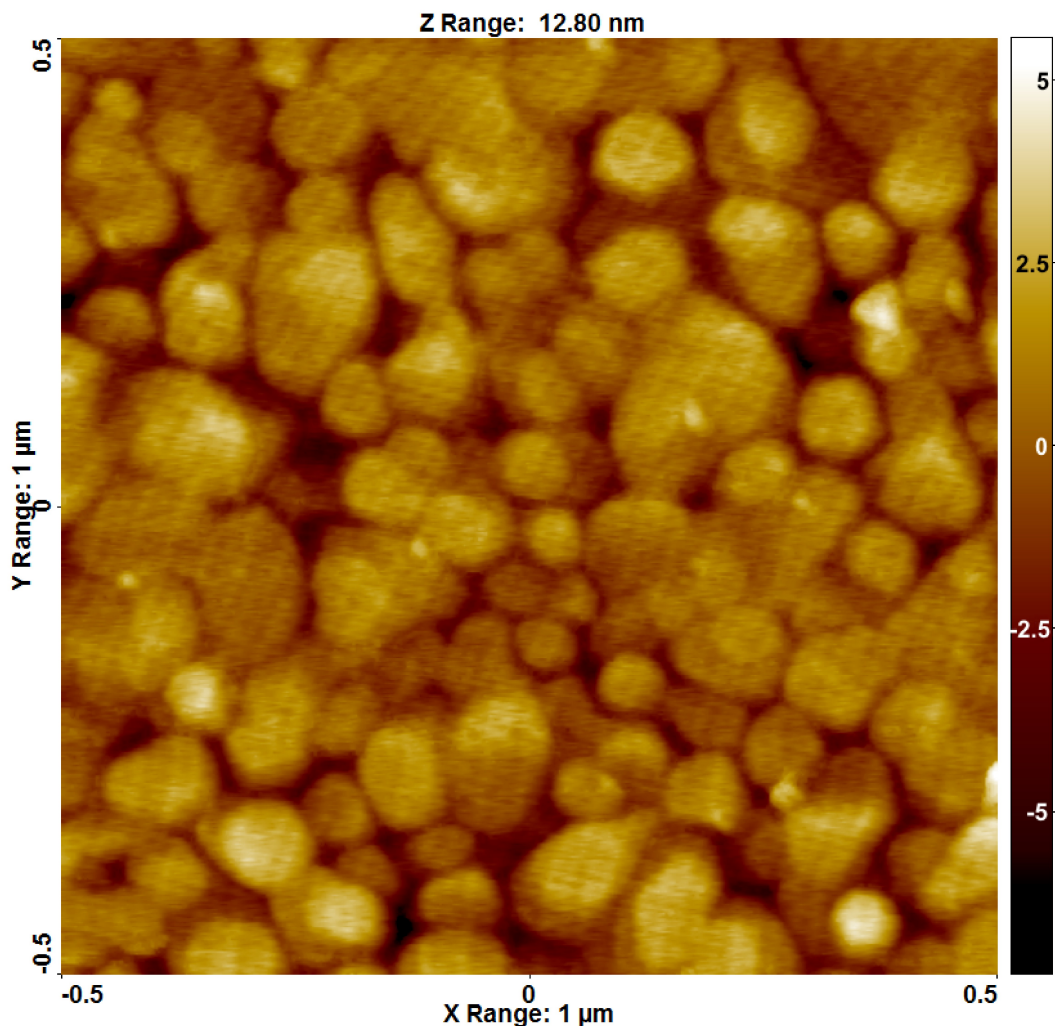


Abbildung 6.21.: AFM-Bild des gereinigten Au/Si-Substrats

Zellulose, wie dies bei Glukose und Cellobiose der Fall war. Die dort beschriebene Wechselwirkung des Silbers mit den OH-Gruppen der Glukose sollte allerdings auf Zellulose ebenfalls stattfinden. Die Mobilität der Zelluloseketten allerdings ist größenbedingt wesentlich geringer als die Mobilität der Glukose- oder Cellobiosemoleküle, sodass eine Bildung von tropfenartigen Strukturen für Zellulose offensichtlich nicht möglich ist. Außerdem ist dies der wahrscheinlichste Grund, dass eine Agglomeration der adsorbierten Silberatome auf der Zelluloseoberfläche verhindert wird.

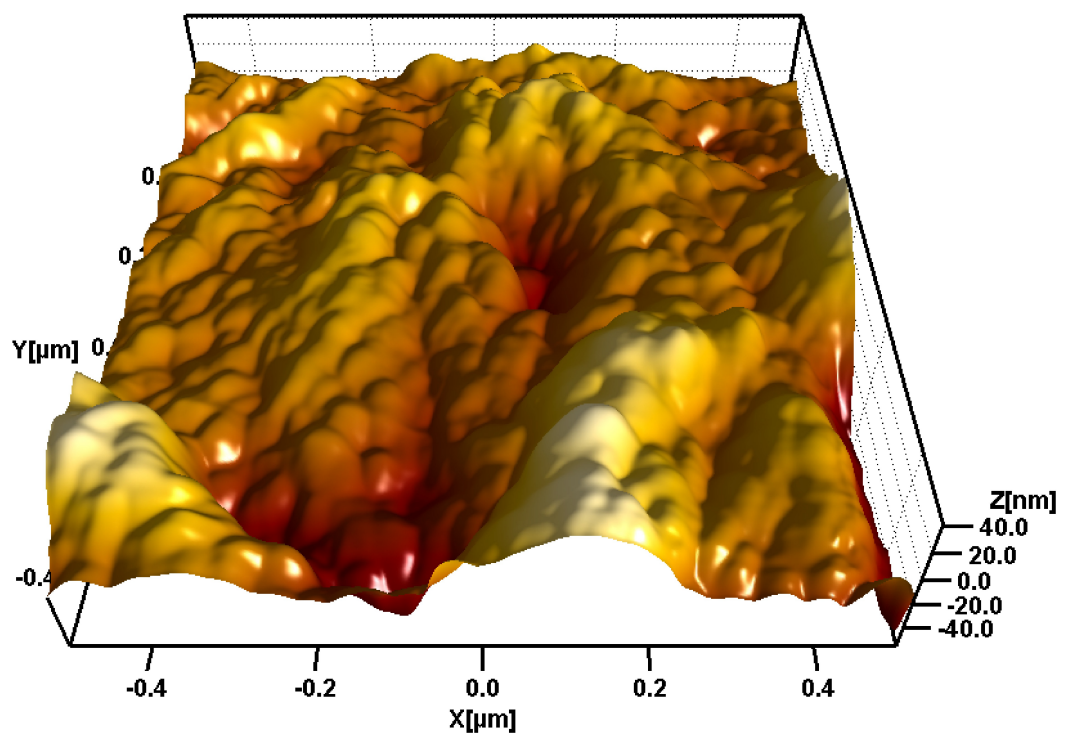


Abbildung 6.22.: AFM-Bild des zellulosebedeckten Au/Si-Substrats (1)

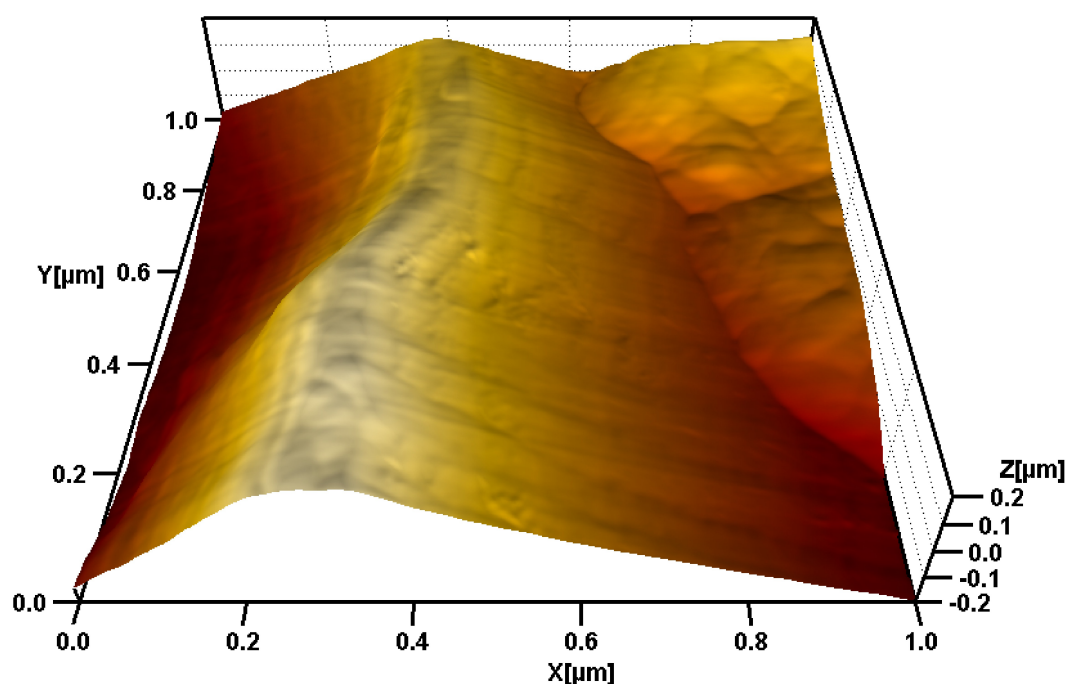


Abbildung 6.23.: AFM-Bild des zellulosebedeckten Au/Si-Substrats (2)

6.5. Zusammenfassung der Wechselwirkung von Silber mit Zellulose

Die Untersuchungen zur Wechselwirkung von Silber mit Zellulose, Cellobiose und Glukose haben keine Zersetzung und auch keine sonstigen katalytischen Reaktionen ergeben, anders als dies bei Lignin der Fall war. Für Glukose und Cellobiose wurde eine Bildung von Silbernanopartikeln gefunden, die vollständig vom organischen Film benetzt vorlagen. Dies konnte anhand der Literatur auf die Wechselwirkung zwischen den OH-Gruppen und dem Silber zurückgeführt werden. Für die Zellulose fand keine Partikelbildung statt. Dies kann ebenfalls als Physisorption der Silberatome an den OH-Gruppen gedeutet

werden, wobei nun im Gegensatz zu Glukose und Cellobiose die geringe Mobilität der Zellulose-Makromoleküle eine Agglomeration unterbindet.

Kapitel 7.

Messungen an Holz

Die Ergebnisse der Messungen an Lignin und Zellulose sollen nun im Folgenden auf Holzsubstrate erweitert werden. Während für Lignin eine katalytische Zersetzung und Nanopartikelbildung bei Kontakt der silberbedeckten Oberfläche mit Wasser gefunden wurde, konnten auf Zellulose weder eine Agglomeration noch eine Zersetzung beobachtet werden. Das Holz stellt nun nicht nur eine Kombination dieser beiden Komponenten dar, sondern weist noch weitere Inhaltsstoffe auf. Da diese Holzinhaltsstoffe zum Teil auch trotz des Vakuums noch im Holz verbleiben dürften, können diese nun möglicherweise weitere Effekte bei der Wechselwirkung des adsorbierten Silbers mit dem Substrat verursachen.

7.1. Spektroskopische Ergebnisse für silberbedecktes Kiefernholz

Abbildung 7.1 zeigt MIES- und UPS-(HeI)-Spektren eines 80 μm dicken Kiefernspiltholz-Mikrotomschnitts vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien). Durch die Vielzahl der Zustände und Orientierungen gehen die Valenzbandstrukturen des reinen Holzes sehr stark ineinander über. In den UPS-(HeI)-Spektren sind daher keine einzelnen Beiträge zu unterscheiden. Die MIES-Spektren weisen prägnante Strukturen zwischen 5 eV und 12 eV auf mit erkennbaren Maxima bei 6 eV und 11 eV auf, die mit den O2p-basierten Molekülorbitalen der Zellulose korreliert sind. Diese Zuordnung kann anhand des Vergleichs der Bindungsenergien und Photoionisations-Wechselwirkungsquerschnitte eindeutig gezeigt werden. Darüberhinaus wird dies durch die Ergebnisse von Klarhöfer unterstützt, der für Holzoberflächen einen hauptsächlichlichen Anteil von Zellulose, nur geringe Anteile von Lignin und eine vollständige Desorption der VOCs ins Vakuum nachweisen konnte [Kla09]. Die Adsorption von Silber vermindert die Intensität der MIES- und UPS-(HeI)-Spektren, die Valenzbandstrukturen bleiben dabei aber nahezu unverändert. Die Austrittsarbeit sinkt dabei von 4,1 eV auf 3,9 eV. Allein die gleich gebliebene Intensität im UPS-(HeI)-Spektrum bei 5 eV deutet im Vergleich zu den sonstigen abgeschwächten Strukturen auf geringe Anteile der Ag4d-Struktur hin. Die UPS-(HeII)-Spektren des 80 μm dicken Kiefernspiltholz-Mikrotomschnitts vor (schwar-

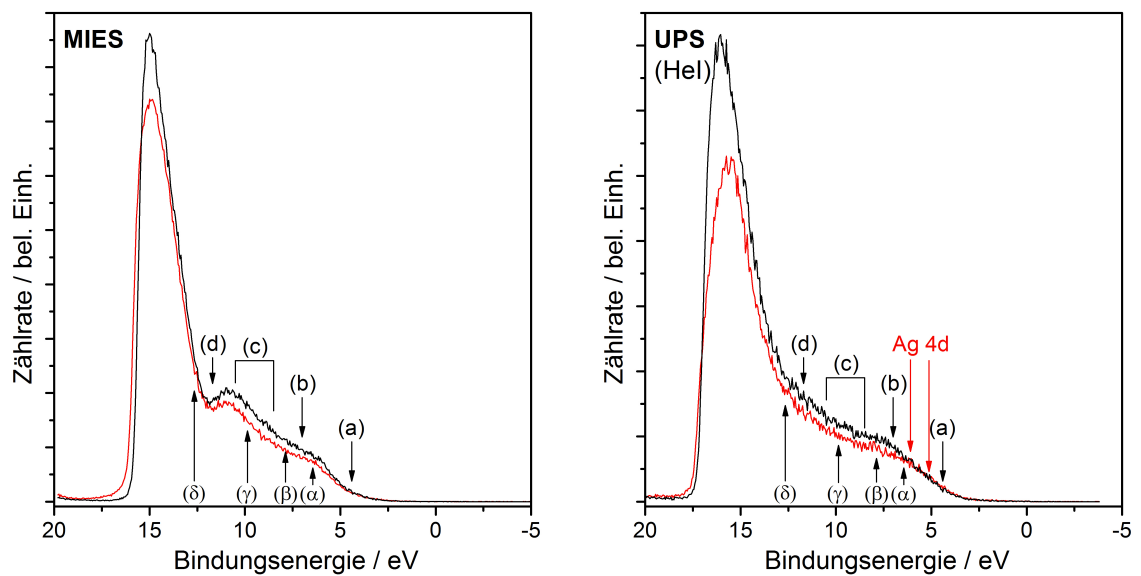


Abbildung 7.1.: MIES- und UPS-(HeI)-Spektren eines 80 μm dicken Kiefernspinhholz-Mikrotomschnitts vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)

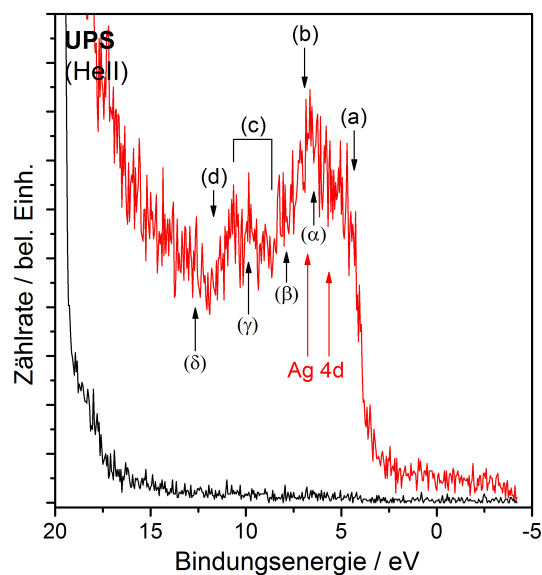


Abbildung 7.2.: UPS-(HeII)-Spektren eines 80 μm dicken Kiefernspinhholz-Mikrotomschnitts vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)

ze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien) sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Das Spektrum des unbehandelten Holzes ist durch Aufladungseffekte ohne erkennbare Strukturen und daher nicht nutzbar. Nach der Adsorption von Silber findet sich die bekannte Ag4d-Struktur zwischen 5 eV und 8 eV, sowie eine Valenzbandstruktur von OH-Gruppen der Zellulose um 10 eV.

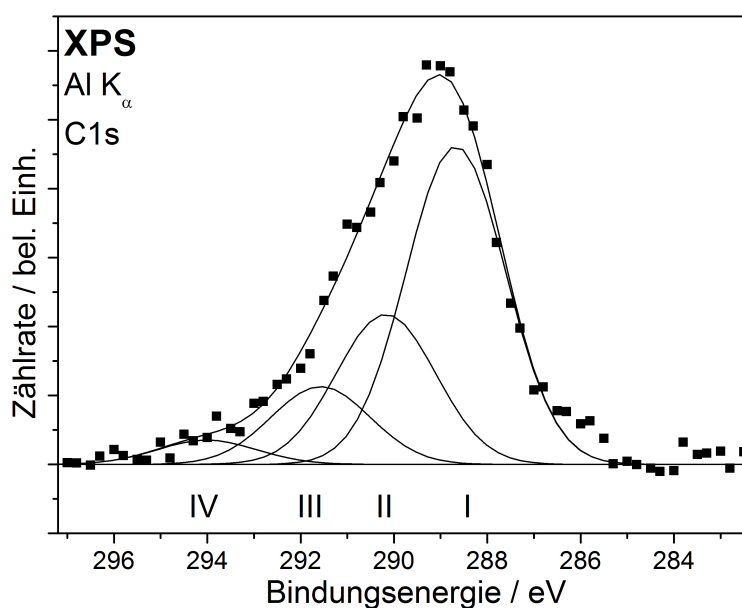


Abbildung 7.3.: XPS-C1s-Spektrum eines 80 μm dicken Kiefernspiltholz-Mikrotomschnitts

In Abbildung 7.3 ist ein XPS-Spektrum der C1s-Region eines 80 μm dicken Kiefernspiltholz-Mikrotomschnitts gezeigt. Während die größte Komponente bei niedrigsten Bindungsenergien im Wesentlichen den Ligninanteil repräsentiert, gehören die beiden mittleren Komponenten maßgeblich zu den Alkohol- und Alkoxygruppen beziehungsweise Carbonylgruppen der Zellulose und Hemizellulose. Der vermeintlich zu große Anteil von Carbonylgruppen deutet dabei genauso wie die Anwesenheit von Carboxylgruppen als vierter Komponente auf verbliebene VOCs im Inneren der Holzprobe hin.

Abbildung 7.4 zeigt das entsprechende C1s-Spektrum nach der Adsorption von Silber. Die Gesamtintensität der Struktur ist deutlich vermindert, was vor allem durch eine Verkleinerung der C-C-Gruppen verursacht wird. Die C-O-Gruppen dagegen nehmen um 15,5 % zu, während die Carbonyl- und Carboxylgruppen im Wesentlichen unverändert bleiben. Dies deutet darauf hin, dass wiederum eine Zersetzung des Lignins stattfindet, welche die Abschwächung des Signals der sonstigen Komponenten durch das adsorbierte Silber sogar überkompensiert. Die Ergebnisse für die C1s-Region während der Adsorption von Silber auf Holz sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

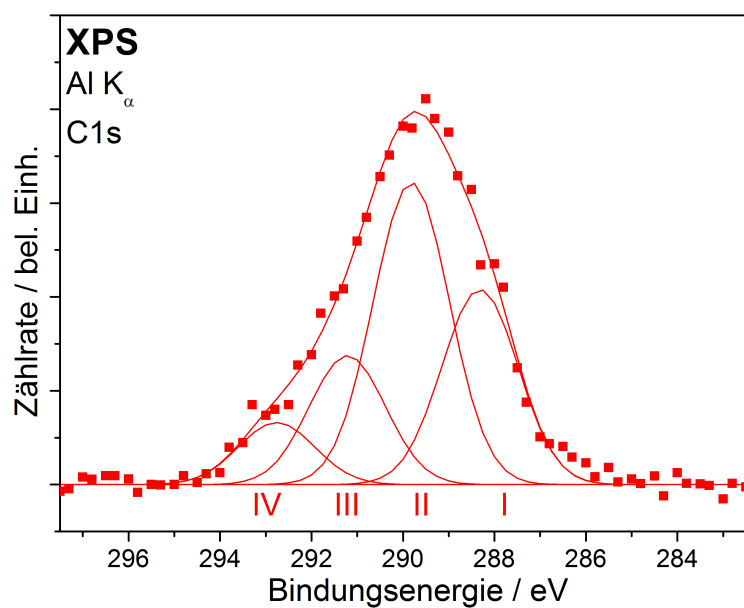


Abbildung 7.4.: XPS-C1s-Spektrum eines 80 μm dicken Kiefernspinhholz-Mikrotomschnitts nach der Adsorption von Silber

Tabelle 7.1.: XPS-Ergebnisse für die C1s-Region während der Adsorption von Silber auf Holz

System	 C1s			
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Kiefernholz-Mikrotom-Schnitt	I	56 %		285,0 eV	C–C
	II	26 %		286,5 eV	C–O
	III	14 %	2,51 eV	287,9 eV	O–C–O,C=O
	IV	4 %		290,3 eV	O–C=O
	lfd. Nr.	Anteil	FWHM	Energie	Zuordnung
Silber auf Kiefernholz-Mikrotom-Schnitt	I	28 %		285,0 eV	C–C
	II	44 %		286,5 eV	C–O
	III	19 %	1,96 eV	287,9 eV	O–C–O,C=O
	IV	9 %		289,5 eV	O–C=O

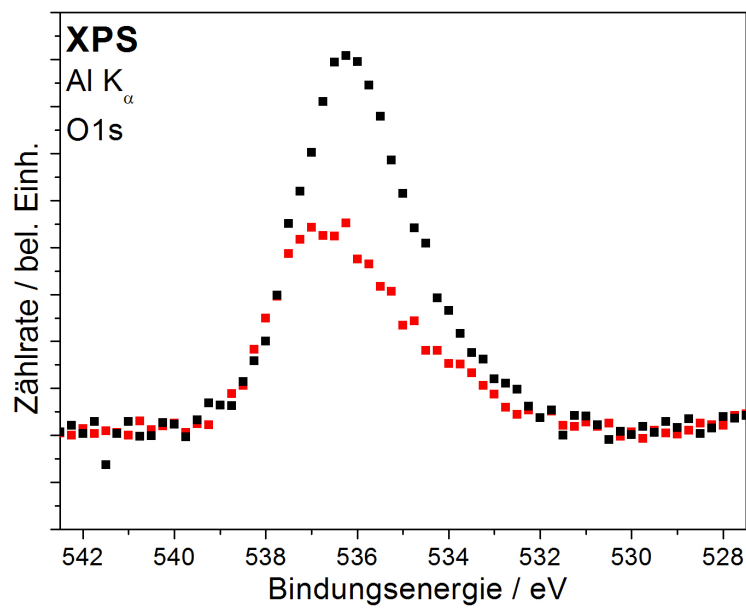


Abbildung 7.5.: XPS-O1s-Spektren eines 80 μm dicken Kiefern-Mikrotomschnitts vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)

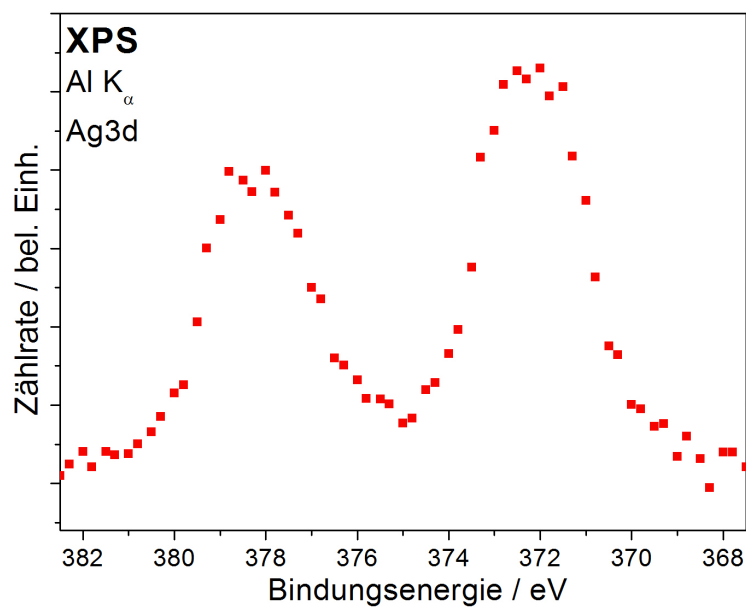


Abbildung 7.6.: XPS-Ag3d-Spektren eines 80 μm dicken Kiefern-Mikrotomschnitts vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)

Die O1s-Spektren des $80\text{ }\mu\text{m}$ dicken Kiefernspiltholz-Mikrotomschnitts vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte) in Abbildung 7.5 weisen die gleiche asymmetrische Form wie bei Zellulose in 6.4 auf. Die Adsorption von Silber allerdings lässt die Form und damit die Aufteilung der Komponenten unverändert, allein die Intensität der Struktur wird durch das Adsorbat abgeschwächt. Das zum adsorbierten Silber gehörende Ag3d-Spektrum ist in Abbildung 7.6 gezeigt. Es weist keine Hinweise auf andere Komponenten als das metallische Silber auf.

7.2. Mikroskopische Ergebnisse für silberbedecktes Kiefernholz

Es wurden AFM-Messungen sowohl an dem $80\text{ }\mu\text{m}$ dicken, silberbeschichteten Mikrotomschnitt, als auch an einem vergleichbaren Kiefernspiltholz furnier-Plättchen mit einer Dicke von 1 mm und einer Kantenlänge von $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ von Lienhard Wegewitz durchgeführt. Auf dem Mikrotomschnitt fanden sich mehrere sehr glatte Bereiche, von denen einer in Abbildung 7.7 dargestellt ist. Es finden sich dicht gepackte, gleichmäßige

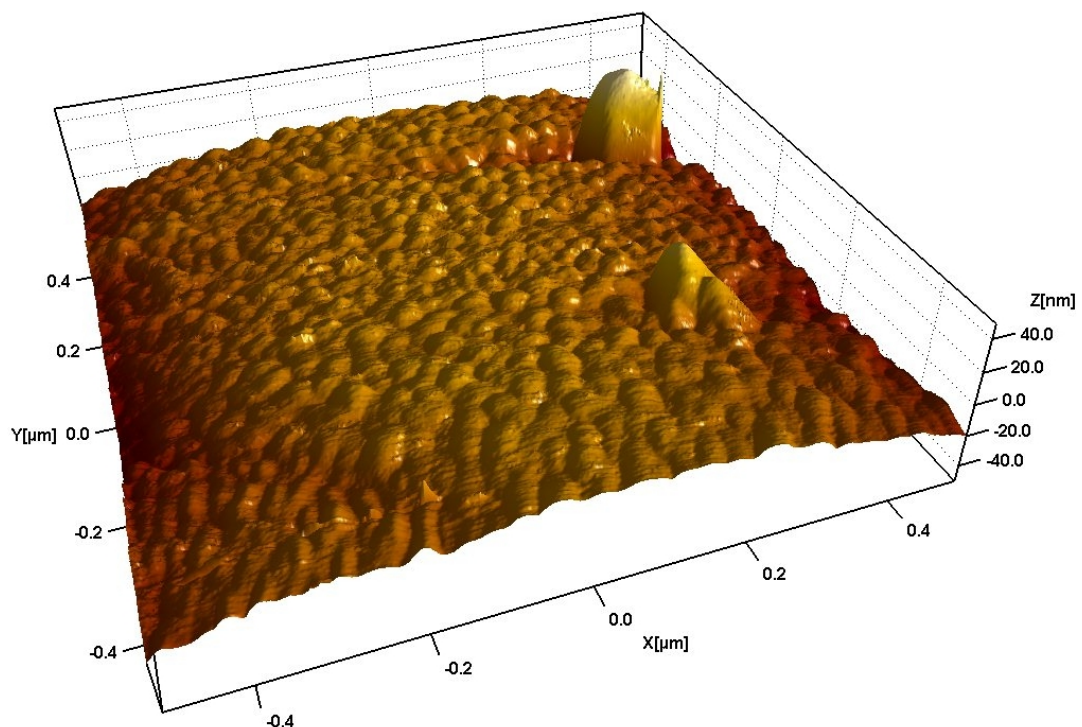


Abbildung 7.7.: AFM-Bild eines $80\text{ }\mu\text{m}$ dicken Kiefern-Mikrotomschnitts nach der Adsorption von Silber

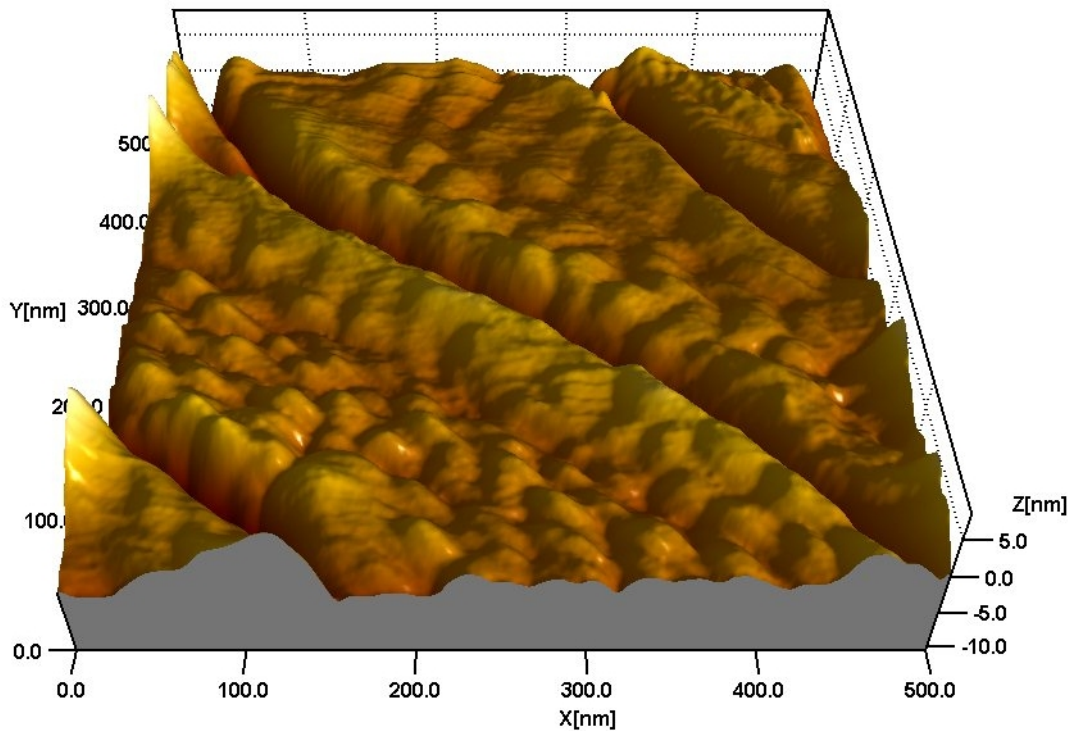


Abbildung 7.8.: AFM-Bild eines dicken Kiefern furniers nach der Adsorption von Silber
(1)

Partikel mit einer ähnlichen Größenverteilung wie bereits bei silberbedecktem Zimtalkohol (vgl. 5.1.1). Auf dem silberbedeckten Kiefern furnier finden sich längliche Strukturen, die vermutlich zum System der Zellulose-Mikrofibrillen gehören, die unter Hemizellulose und Lignin bedeckt sind. Zwei solcher Bereiche sind in den Abbildungen 7.8 und 7.9 dargestellt. Diese sind nach der Silberadsorption dicht bedeckt mit Nanopartikeln vergleichbar zum Mikrotomschnitt und den Zimtalkoholschichten (vgl. Abbildung 7.7 bzw. Abschnitt 5.1.1). Derartige Partikel konnten vor der Beschichtung mit Silber dagegen nicht gefunden werden (nicht gezeigt).

7.3. Zusammenfassung der Wechselwirkung von Silber mit Lignin

Auf den Holzoberflächen scheint sich demnach unter Einbeziehung des Lignins eine Bildung von Partikel zu wiederholen, wie dies in Kapitel 5 bereits für reines Lignin und seine Modellsysteme beschrieben wurde. Auch die im Zusammenhang mit dem reinen Lignin und seinen Modellsystemen gefundene Zersetzung scheint den spektroskopischen

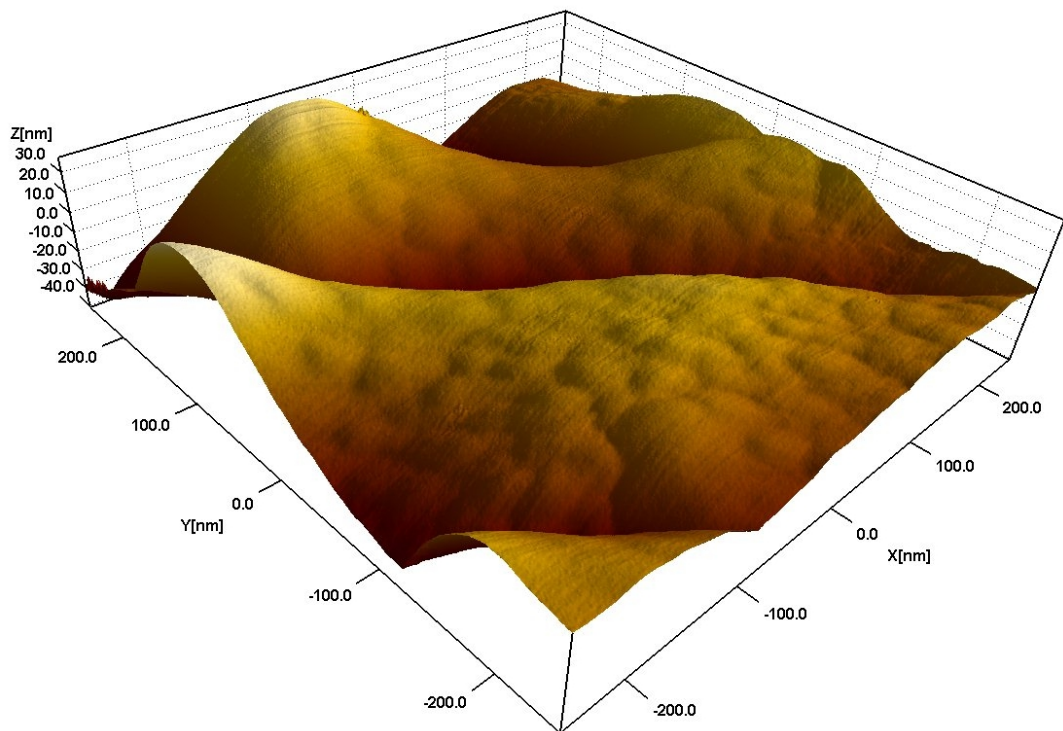


Abbildung 7.9.: AFM-Bild eines dicken Kiefernspiltholz furniers nach der Adsorption von Silber (2)

Ergebnissen nach hier ebenfalls stattzufinden. Auf den Holzoberflächen allerdings zeigten sich wesentliche Hinweise auf die Zersetzung des Lignins in den XPS-Spektren schon ohne ein Wasserangebot. Dafür sind vermutlich die im Inneren des Holzes noch vorhandenen VOCs und eine gewisse Menge im Holz sorbierten Restwassers verantwortlich. Im Gegensatz dazu scheint die Zellulose von diesen Prozessen der Partikelbildung während einer katalytischen Zersetzung des Lignins wiederum nicht betroffen zu sein. Auch eine geometrische Umordnung wie bei der Glukose und Cellobiose ist hier nicht festzustellen, was mit den Ergebnissen an reiner Zellulose übereinstimmt. Die Wechselwirkung der OH-Gruppen aus der Zellulose mit dem adsorbierten Silber jedoch sollte eine Stabilisierung der Partikel auf der Oberfläche verursachen, analog zur Stabilisierung von Partikeln in wässrigen Lösungen durch Beigabe von Glukose (vgl. [SFR⁺09, LRQI05]).

Kapitel 8.

Zusammenfassung

Die Funktionalisierung verschiedenster Oberflächen mit Silber ist für eine Vielzahl von Anwendungen technologisch interessant. Aufgrund der antibakteriellen Eigenschaften hat gerade der Einsatz von Silber-Nanopartikeln dabei in den letzten Jahrzehnten drastisch zugenommen. Speziell auf Holzoberflächen kann dies zum Schutz vor Bakterien und Pilzen verwendet werden, die zu den Hauptursachen der Alterung von Holz gehören. Als Ersatz für klassische Methoden wie dem Lackieren oder dem Imprägnieren von Holzwerkstücken bietet der Einsatz von Nanopartikeln ein großes Potential, diesen sowohl optisch als auch ökonomisch überlegen zu sein. Eine vielversprechende Methode zur Abscheidung des Silbers auf die Holzoberfläche ist im Einsatz von Plasmen zu sehen, welche die Haftung des adsorbierten Silbers verbessern oder für zusätzliche Funktionalisierung eingesetzt werden können.

Die Einsatzmöglichkeit von Silberbeschichtungen auf Holzoberflächen wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die Untersuchungen haben für die Adsorption von Silber auf Holz eine Zersetzung der Oberflächen ergeben, welche eine Agglomeration des Silbers zu Nanopartikeln verursacht. Um dies eingehend zu studieren und die beteiligten funktionellen Gruppen zu ermitteln, wurden neben den Hauptbestandteilen der Holzsubstrate auch eine Anzahl von Modellsystemen ausgehend von den natürlichen Präkursoren auf ihre Wechselwirkung mit Silber hin untersucht. Dabei wurden in Gegenwart von Wasser oder Sauerstoff eine katalytische Zersetzung des Lignins an den darin enthaltenen Benzolgruppen gefunden, wobei eine Vielzahl von Reaktionsprodukten wie kurzkettigen Alkoholen und Aldehyden, aber auch Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gefunden wurde. Im Gegensatz dazu wurde für Zellulose und die dazugehörigen Modellsysteme eine Wechselwirkung zwischen den Hydroxy-Gruppen und dem adsorbierten Silber gefunden. Eine Zersetzung blieb auf diesen Systemen dagegen in Ermangelung des offenbar für die Reaktion notwendigen π -Systems aus.

Die beschriebene Zersetzungsreaktion fand in allen Untersuchungen ein Ende, sobald die Nanopartikel Größen von deutlich über 10 nm erreichten. Für die Anwendung als Schutzbeschichtung bietet sich damit das Aufbringen von im Vorfeld produzierten Nanopartikeln an. Auf diese Art wird eine Zersetzung der obersten Ligninschichten verhindert, wohingegen die gefundene Wechselwirkung mit den Hydroxy-Gruppen der Zellulose eine Fixierung der Partikel bewirken dürfte.

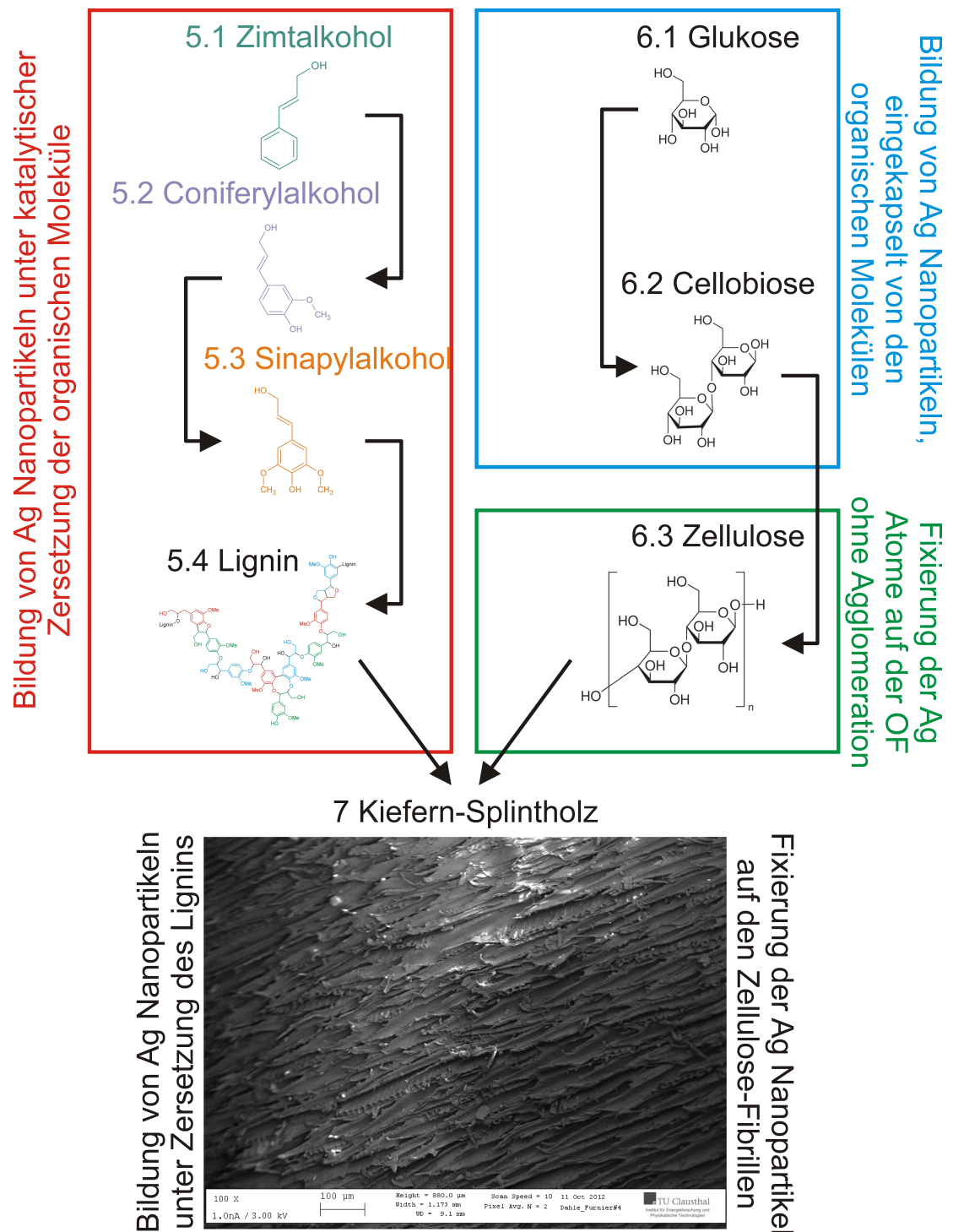


Abbildung 8.1.: Zusammenfassung der untersuchten Systeme und deren Zusammenhänge

Die untersuchten Systeme zur Silberadsorption sind schematisch in Abbildung 8.1 zusammengefasst. Angefangen mit Zimtalkohol als kleinstem Modellsystem für Lignin, über die Precursoren Coniferylalkohol und Sinapylalkohol bis hin zum Lignin selbst wurde eine katalytische Zersetzung der organischen Moleküle festgestellt, sobald die silberbedeckte Oberfläche mit wasserhaltigen Atmosphären in Kontakt kam. Während dieser Zersetzungsreaktion setzte eine Bildung von Silber-Nanopartikeln ein. Bei einem mittleren Durchmesser größer als 10 nm kamen sowohl die Zersetzung der organischen Schichten als auch die geometrische Umstrukturierung des adsorbierten Silbers zum Erliegen.

Im Gegensatz dazu wurde für Zellulose, sowie deren Monomer Glukose und das Dimer Cellobiose eine Wechselwirkung der OH-Gruppen mit den Silberatomen gefunden. Diese Wechselwirkung hat für Glukose und Cellobiose eine Bildung von Nanopartikeln ergeben, die vom organischen Film umschlossen sind. Auf der Zellulose hingegen war die Mobilität nicht zur Agglomeration der Silberatome ausreichend. Stattdessen blieb das Silber atomar auf der Oberfläche der Zellulose fixiert.

Die untersuchten Holzoberflächen¹ wiesen eine Kombination dieser beiden Teilergebnisse auf. Während die Ligninanteile der Oberfläche katalytisch zersetzt wurden, blieben die so gebildeten Silber-Nanopartikel auf der Zellulose fixiert.

Andererseits deuten die Spektren des differentiell bepumpten QMS-Systems während des Wasserangebots der silberbedeckten Zimtalkoholschicht auf die Zersetzung von VOCs in Gegenwart von Wasser durch Oxidation als katalytische Eigenschaft der entstandenen Silber-Nanopartikel hin. Da diese Reaktion im Gegensatz z.B. zu Prozessen auf TiO₂-Nanopartikeln ohne UV-Bestrahlung ablief, ist das als Ansatz für zahllose Anwendungen höchst interessant. Daher wird im Anschluss an diese Arbeit die katalytische Aktivität dieser Partikel speziell im Hinblick auf Holzoberflächen zur Zersetzung von Formaldehyd und anderen VOCs unter Einsatz eines eigenständigen QMS-Systems untersucht.

Die Bildung der Nanopartikel auf der Holzoberfläche durch die Zersetzung des Lignins kann einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Holzoberfläche haben. Obwohl diese Einflüsse keine besonders große Tiefenwirkung aufweisen dürften, wäre die Beständigkeit der Beschichtung damit jedoch gefährdet. Die mögliche Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften soll im Anschluss an diese Arbeit mittels Zugversuchen geprüft werden.

Darüberhinaus ist die Adsorption von kommerziell erhältlichen Silber-Nanopartikeln mittels eines Plasmajets geplant. Da die Zersetzung des oberflächennahen Lignins für adsorbierte Silberatome nach der Agglomeration zu Nanopartikeln mit Durchmessern ab etwa 10 nm abbrach, ist davon auszugehen, dass die Zersetzung durch die Adsorption ausreichend großer Nanopartikel umgangen werden kann. Die katalytischen Eigenschaften sollen dabei wiederum mittels des eigenständigen QMS-Systems untersucht werden. Eine weitere Verwertung für die Modifikation von Holzoberflächen mit Silber-Nanopartikeln ist in Folgeprojekten geplant, wobei dann ein wesentliches Augenmerk

¹Die REM Aufnahme in Abbildung 8.1 wurde von René Gustus am NanoSAM aufgenommen.

auf die antibakteriellen Eigenschaften der Beschichtung, sowie den daraus resultierenden Schutz gegen Witterungseinflüsse gelegt wird.

Kapitel 9.

Ausblick

Die vorgestellten Ergebnisse zur Wechselwirkung von Silber mit Holzoberflächen konnten nicht alle aufgeworfenen Fragen aufklären, sondern nur einen aktuellen Stand der Forschung wiedergeben. Die offen gebliebenen Fragen und die möglichen Lösungswege werden im folgenden kurz diskutiert. Zusätzlich zu den Fragestellungen im direkten Zusammenhang mit den silberbedeckten Holzoberflächen haben sich aber in Bezug auf die Motivation noch weitere Forschungsansätze ergeben. So wurde bereits in der Einleitung auf den möglichen Nutzen von Titandioxid und anderen Metalloxiden, sowie deren Verwendung als Schutzmittel in Form von Nanopartikeln eingegangen. Desweiteren klang der Einfluss von Feuchtigkeit als notwendige Voraussetzung für die Zersetzung des Holzes durch Bakterien und Pilze an, sodass am Ende des Kapitels ebenfalls ein Ansatz zur Hydrophobierung gezeigt wird, der bei geeigneter Umsetzung nicht nur wasser-, sondern auch fettabweisende (amphiphobe) Schutzschichten verspricht.

9.1. Silber auf Holzoberflächen

Der vorgeschlagene Prozess zur Zersetzung des Zimtalkohols konnte in der Diskussion nicht eindeutig belegt werden. Um die hypothetische Argumentation auf Basis der Literatur nun mit Messungen zu belegen, sind als weitere Messungen mit Schwingungsspektroskopie mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) im UHV für den expliziten Nachweis der Ag-C₆-Komplexe bei der Zersetzung geplant. Darüber hinaus laufen zu diesem Zeitpunkt auch die Vorbereitungen für in-situ NC-AFM-Messungen, um die Zuordnung der intermediären Strukturen in den Spektren des Zimtalkohols zur geometrischen Umordnung bei der Agglomeration der Silberatome zu belegen.

9.2. Titan auf Holzoberflächen

Das Projekt aus dessen bisherigen Ergebnissen diese Arbeit entstanden ist, umfasst weiterhin Untersuchungen zur Beschichtung von Holzoberflächen mit Titan. Aus einer vorangegangenen Studie ist bereits bekannt, dass Titan als geschlossene Schicht auf Holz adsorbiert und dabei unter UHV-Bedingungen zu TiO₂ oxidiert [KVS⁺07]. Wel-

che genauen Prozesse stattfinden und woher der Sauerstoff stammt, ist allerdings noch zu klären. Speziell die Adsorptionsplätze zu Beginn des Beschichtens und die an der Redox-Reaktion beteiligten Komponenten und Gruppen des Holz-Substrats sind dabei von Interesse für spätere Anwendungen.

Die Anwendungen zielen dabei auf ein möglichst einfaches und kostengünstiges Aufbringen des Titans ab. Dies kann für entsprechend dünne Schichten, wie sie hier erforderlich sind, beispielsweise mittels einer Plasmabehandlung realisiert werden. Dafür können einfache, gasförmige Precursoren wie TiCl_4 eingesetzt werden [ZWJ⁺12]. Häufig sind aber größere, metall-organische Precursoren geeigneter, z.B. Titan(IV)-isopropoxid (TTIP, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) [CCG⁺09] oder Titan(IV)-diisopropoxid-bis(acetylacetonat) (vgl. Patent EP 01546431 B1).

Die Wechselwirkung des abgeschiedenen Titans mit dem Plasma der andauernden Behandlung ist bereits ausführlich im Rahmen der Projektarbeiten untersucht worden (vgl. [DGVMF12b, DGVMF12a]).

Je nach Art der Anwendung sind allerdings Partikel die geeignetere Wahl gegenüber einer geschlossenen Schicht. Kleinere Partikel im Bereich einiger 10 nm sind dabei am geeignetsten für photokatalytische Anwendungen [QMDW11], für einen besseren UV-Schutz sind dagegen größere Partikel mit Durchmessern im Bereich der UV-Wellenlänge, also etwa 315 nm bis 380 nm geeigneter [PFG⁺00].

In Fällen, bei denen photokatalytische Reaktionen problematisch oder unerwünscht sind dagegen, bietet es sich an, die Partikel in einer Barrierenschicht einzukapseln. Parallel zu den Projektarbeiten wurde dazu ein Verfahren entwickelt, um in zwei Plasmabehandlungsschritten die Partikel mit SiO_2 zu ummanteln [DWWMF12]. In einem Folgeprojekt soll dieses Verfahren in einem Reaktor umgesetzt werden, bei dem Titandioxid-Partikel in einem kontinuierlichen Gasstrom auf Basis des Zwei-Schritt-Verfahrens beschichtet werden. Dieser könnte dann z.B. zum Auftragen der gekapselten Partikel auf Holzoberflächen mit einem Plasmajet kombiniert werden.

In einer Kooperation mit dem Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI) am Standort Hamburg ist in einem Folgeprojekt angedacht, die photokatalytisch aktiven TiO_2 -Nanopartikel auf Faserplatten und Holzspanwerkstoffe zu applizieren, um auf diese Art die Emission von VOCs aus Holzinhaltsstoffen und flüchtigen Resten des Leims zu verringern.

9.3. Weitere Metall- oder Oxid-Beschichtungen

Die photokatalytischen Eigenschaften von TiO_2 finden sich ähnlich auch in Ceroxid- und Zinkoxid-Nanopartikeln [YJW⁺12]. Um diese für Holzoberflächen nutzbar zu machen sind UHV-Adsorptions-Experimente analog zu dem in dieser Arbeit für die Silberadsorption dargestellten Ansatz geplant. Anschließend ist angedacht, diese Ergebnisse auf die Beschichtung von Holzoberflächen mit entsprechenden kommerziellen Partikeln aus einem Plasmajet anzuwenden und anhand dessen die Schutzigenschaften der verschie-

denen Metalloxid-Nanopartikel zu vergleichen.

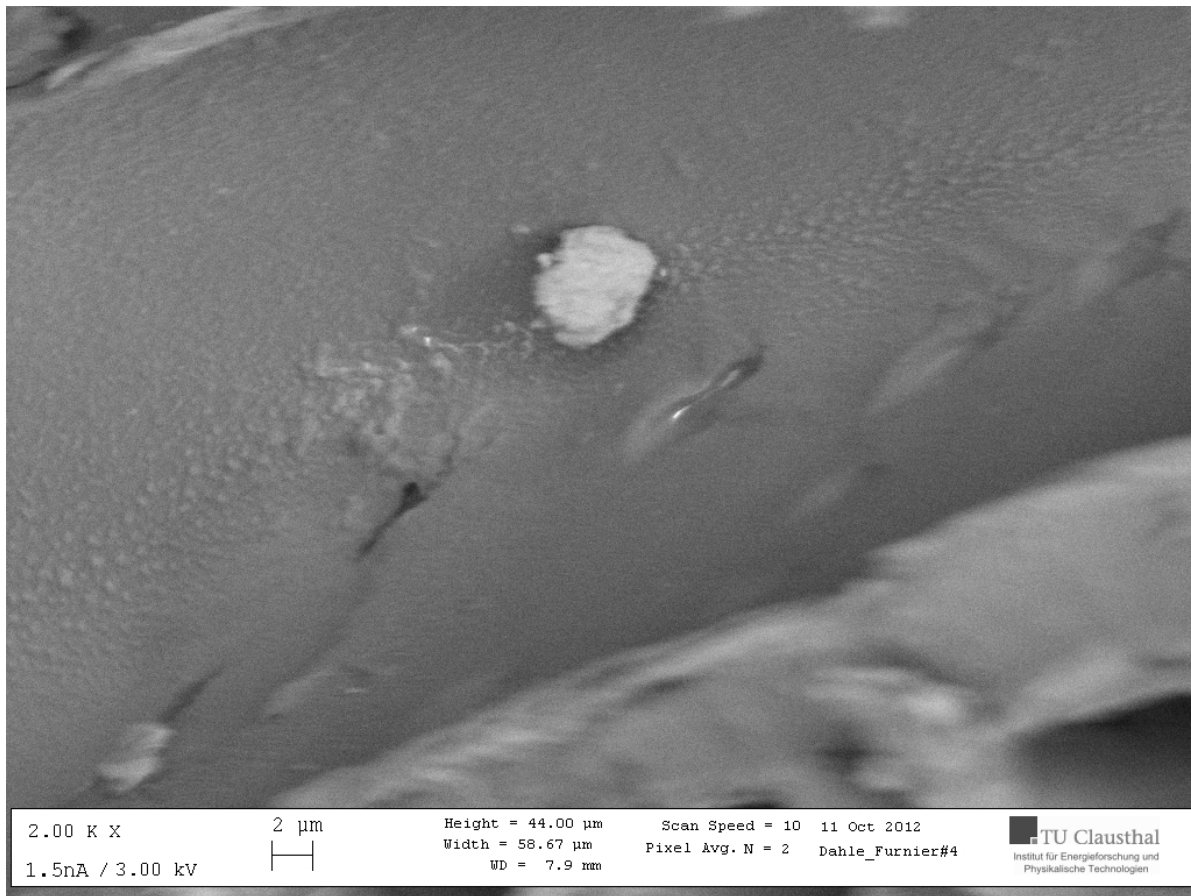


Abbildung 9.1.: SiO_2 -Partikel auf einem Kiefernurnier nach Plasmabehandlung in einer Gasmischung aus 98,5 % N_2 und 1,5 % SiH_4 , Bereich A

Um eine Alternative zur Kesseldruckimprägnierung mit CCA oder CCB zu finden, ist weiterhin angedacht, die Wechselwirkung von Kupfer- und Chrom-Atomen mit Holzoberflächen zu untersuchen. Die bis dahin erlangten Erkenntnisse bezüglich der Wechselwirkungen von Silber als Edelmetall und Titan als unedlem Metall werden dabei benutzt, um die Interpretation der Ergebnisse direkt auf den Holzoberflächen durchführen zu können.

Die Funktionalisierung von Holzoberflächen im Hinblick auf einen Witterungsschutz beinhaltet noch vor antibakteriellen oder fungiziden Eigenschaften als wesentlichstes Ziel die Hydrophobierung. Diese lässt sich beispielsweise mittels eines Silanplasmas hervorragend realisieren [MM04, DTR⁺99]. Erste Untersuchungen im Rahmen dieses Projekts haben dabei ergeben, dass die besonders kostengünstig zu realisierenden Plasma-behandlungen bei Atmosphärendruck allerdings keine geschlossenen Schichten ergeben, sondern die Abscheidung von SiO_2 -Partikeln. Diese Ergebnisse sind bisher nicht publi-

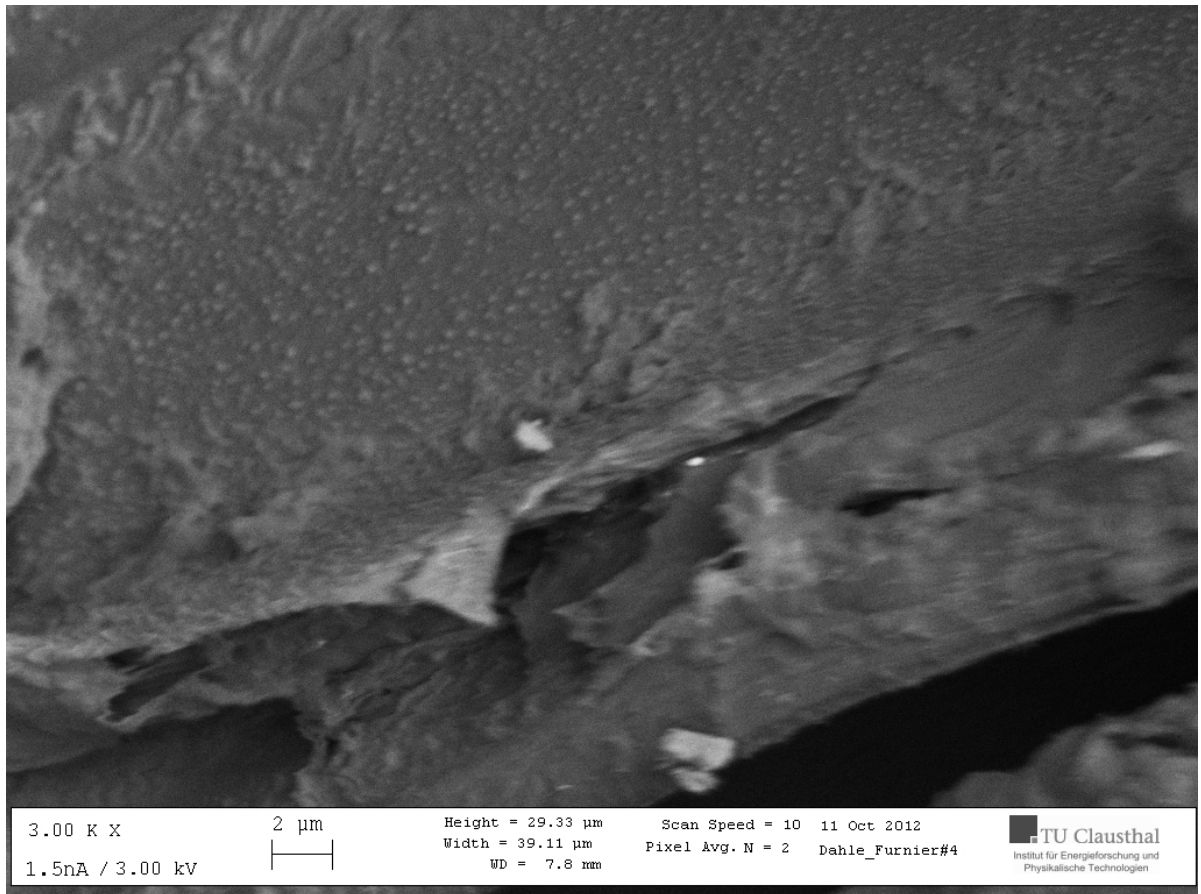


Abbildung 9.2.: SiO₂-Partikel auf einem Kiefernurnier nach Plasmabehandlung in einer Gasmischung aus 98,5 % N₂ und 1,5 % SiH₄, Bereich B

ziert, einige von René Gustus am NanoSAM aufgezeichnete Bilder sind in den Abbildungen 9.1 und 9.2 gezeigt. Auf der Innenseite von Tracheiden des Holzes, welche bei der Herstellung des Furniers der Länge nach aufgeschnitten worden sind, finden sich Partikel mit Durchmessern in der Größenordnung von 100 nm, deren Anzahl mit der Länge der Plasmabehandlung zuzunehmen scheint. Es bleibt allerdings in noch folgenden Untersuchungen zu klären, ob es sich bei diesen Strukturen um SiO₂-Partikel, eine sogenannte Warzenschicht (vgl. [Lie65]) oder Ausscheidungen von Harzen oder Fetten aus dem Holzsubstrat handelt.

9.4. Amphiphobierung mittels periodischer Masken

Eine Alternative zur Hydrophobierung durch die Beschichtung mit SiO₂ könnte das Ausnutzen des Lotuseffekts darstellen. Die für eine solche Amphiphobierung, also eine gleich-

zeitige Hydrophobierung und Lipophobierung benötigte Strukturierung der Oberfläche (vgl. [NB97]) kann dabei z.B. erzeugt werden, indem eine Schicht selbstanordnender PS-Kugeln in Form eines zweidimensionalen Kristalls auf die Oberfläche aufgebracht wird. Diese periodische Schicht funktioniert während des Ätzens mittels eines Sauerstoffplasmas als Schablone [VMB⁺07].

Im Zusammenarbeit mit Dr. Alexandra Prowald und Siliva Löffelholz vom Institut für

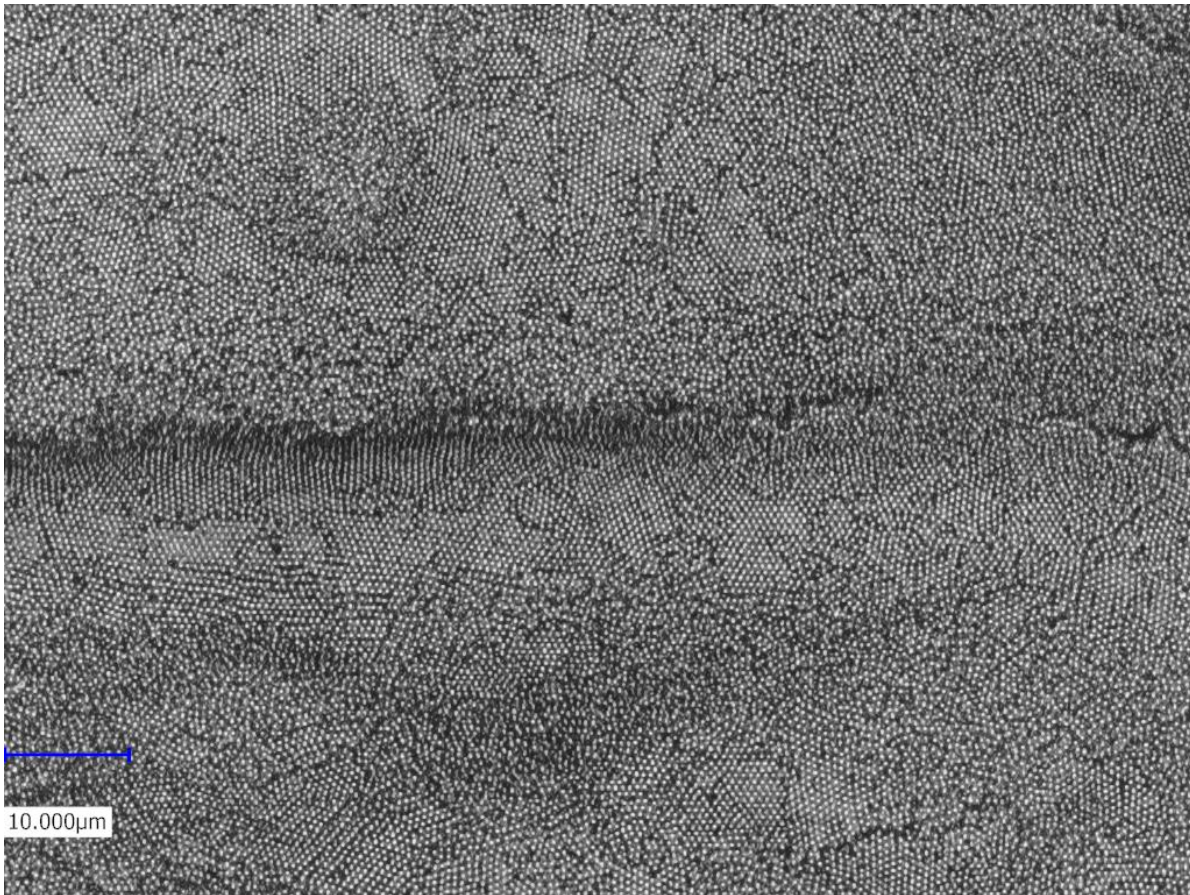


Abbildung 9.3.: Aufnahme eines Laser-Scanning-Mikroskops der Oberfläche eines Kiefernspiltholzfuerniers, welches mit selbstanordnenden PS-Nanokugeln beschichtet wurde

Elektrochemie der TU Clausthal wurde bereits eine Probeschicht von selbstanordnenden Polystyrolkugeln auf einem Kiefernspiltholzfuernier präpariert und in einem Laser-Scanning-Mikropskop vermessen, eine entsprechende Aufnahme ist in Abbildung 9.3 dargestellt. Die Anordnung der Nanokugeln funktioniert trotz der rauhen Oberfläche ausreichend gut, es sind viele zweidimensionale Polykristallite sichtbar. Dazwischen sind nur geringe Flächenanteile mit einer amorphen Phase von Kugeln bedeckt.

Diese Probe ist von Sandra Korte und René Gustus mit dem NanoSAM als Rasterelek-

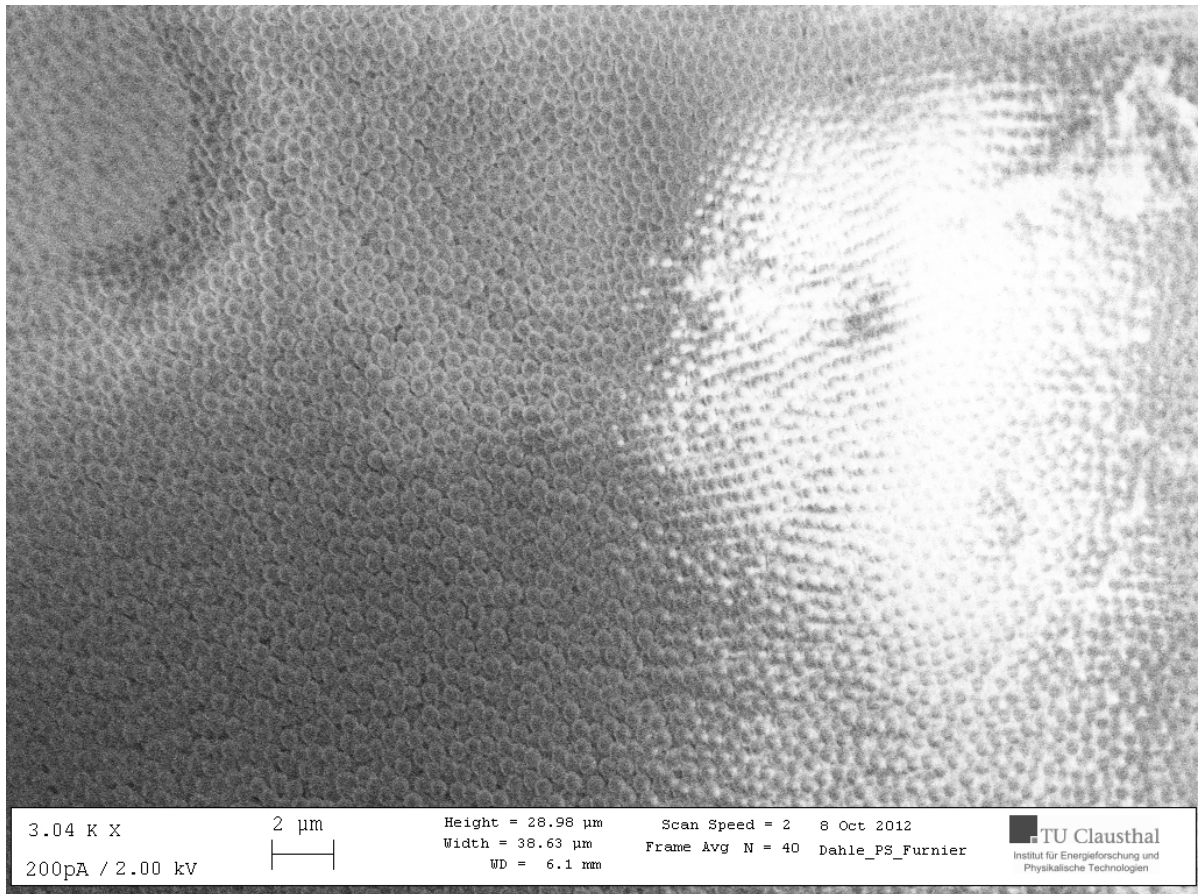


Abbildung 9.4.: REM-Bild des mit selbstanordnenden PS-Nanokugeln beschichteten Kiefernurniers

tronenmikroskop (REM) vor (siehe Abbildung 9.4) und nach der Behandlung in einem Sauerstoffplasma (siehe Abbildung 9.5) vermessen worden. Während die unbehandelte Schicht aus PS-Kugeln dicht gepackt liegt, lassen sich nach der Plasmabehandlung deutlich sichtbare Gräben zwischen den Kugeln erkennen. Die Dichte der Kugeln hat sich dabei nicht verändert, stattdessen weisen die gefundenen Gräben auf ein Schrumpfen der Partikel durch das Plasmaätzen hin, welches aber keinerlei Einflüsse auf die strukturierte Anordnung der Kugeln ausübt. Im weiteren kann eine solche Schicht dann mit funktionellen organischen Molekülen [VMB⁺07], einer zusätzlichen hydrophoben SiO₂-Schicht oder auch antibakteriellen oder katalytisch aktiven Partikeln (Ag, TiO₂, o.ä.) kombiniert werden.

Die Fixierung und weitere Funktionalisierung der in den Abbildungen 9.3, 9.4 und 9.5 gezeigten Beschichtung steht noch aus. Ebenso konnte der Nachweis des LotusEffekts mittels Kontaktwinkelmessungen bisher noch nicht durchgeführt werden.

Als möglicher alternativer Ansatz soll darüber hinaus untersucht werden, ob ein ent-

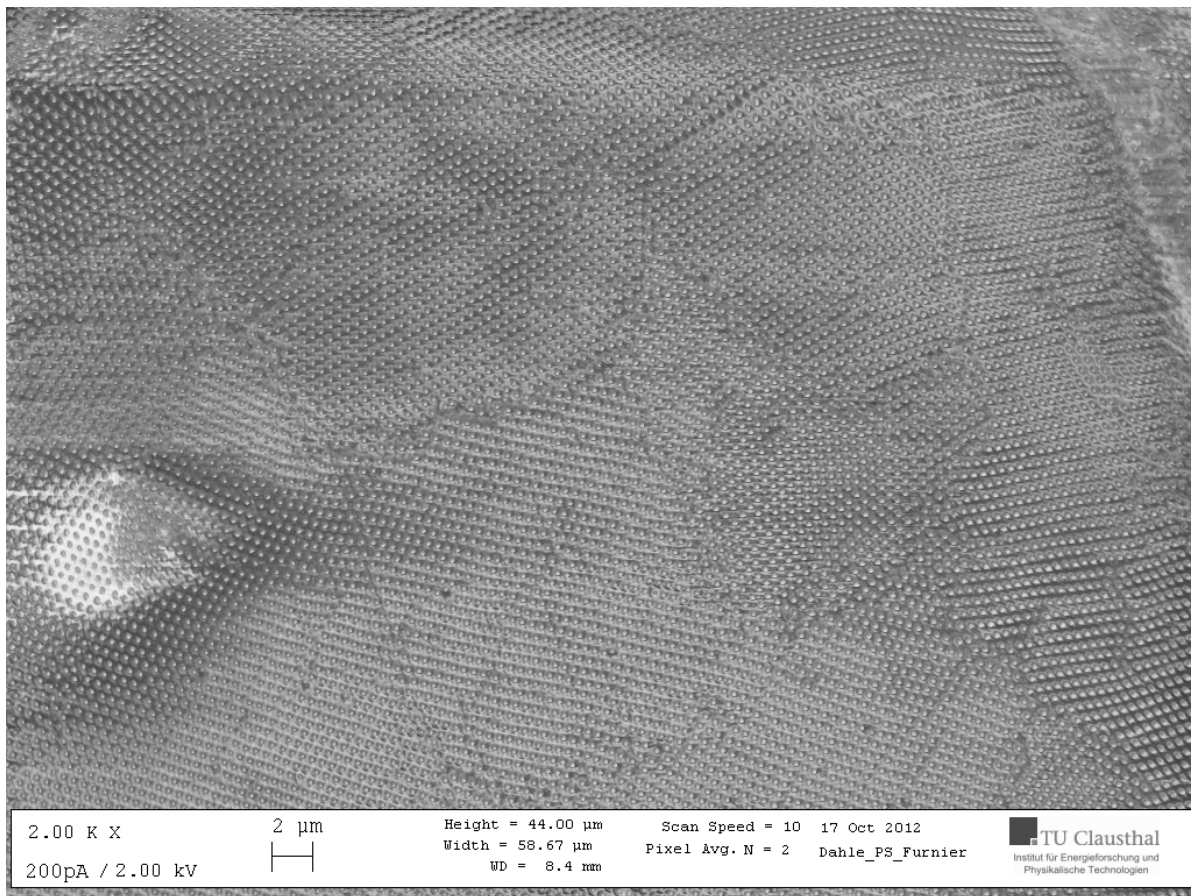


Abbildung 9.5.: REM-Bild des mit selbstanordnenden PS-Nanokugeln beschichteten Kiefernurniers nach einem Sauerstoffplasma

sprechender Anordnungseffekt auch für andere Nanopartikel stattfindet und ob diese ggf. durch eine Plasmabehandlung mit Polymeren beschichtet und auf diese Art fixiert werden können.

9.5. Zusammenfassung der angestrebten weiteren Messungen

Die Aufklärung der letzten offenen Fragen bezüglich der katalytischen Zersetzung von Holzoberflächen durch adsorbiertes Silber kann durch die Verwendung weiterer Messmethoden (z.B. FTIR) erfolgen. Erste Ergebnisse zur praktischen Anwendung durch die Abscheidung von Silbernanopartikeln aus einem Plasma wurden bereits im Verlauf des Projekts erzielt. Darüber hinaus sind zusätzliche Messungen zur Wechselwirkung weiterer als Holzschutzmittel geeigneter Metalle (z.B. Kupfer) und Metalloxide (z.B.

Titandioxid) geplant. Die Herstellung wasserabweisender Schutzschichten unter Verwendung von Siliziumdioxid oder unter Einbeziehung des Lotuseffekts erfordert ebenfalls noch einige grundlegende Untersuchungen, wie erste Voruntersuchungen zeigen.

Anhang A.

Tabellen

Tabelle A.1.: Valenzbandstrukturen von PE und PVA als Modellsysteme für Glukose

MO		PE	PVA		
		[OM04]	[BMV ⁺ 91]	[IKAE95]	[SIE ⁺ 00]
σ	C-O-H, O=C		25,65	26,00	26,00
σ	CH ₃ -CH ₃ -CH ₃			20,00	19,00
σ	CH ₃ (Methyl)				
σ	OH	18,85			
π	OH	17,12			
π	CH ₃				
σ	C-O-H	12-21	13,27	14,00	14,00
π	CH ₃ , C=C				
π	CH ₂ , CH ₃				
σ, π	O-C=O		11,00		
π	CH ₃	5-12	9,00		
		8,13			
π	CH ₃		7,12		
π	C=C	3,00	4,56		

Tabelle A.2.: Valenzbandstrukturen von POE, PMG, PC und PMMA als Modellsysteme für Glukose

MO		POE [BMV ⁺ 91]	PMG [EKAC95]	PC [MJDT ⁺ 99] PMMA [AKK ⁺ 94] [OHS ⁺ 98]
σ	C-O-H, O=C	26,30	26,00	27-32	27,50
σ	C-O-H			24,3-26	
σ	CH ₃ , C(Kette)			22,5-23	
σ, π	OH			20,8-21	23-32
σ	CH ₃ -CH ₃ -CH ₃	18,58	18,58	19,5-20	
σ	CH ₃ (Methyl)			18,8-19	18
σ	OH		18,00	17,2-17,5	
σ	CH ₃ , C(Kette)	17,51	17,51		17-22
π	OH			16,1-17,1	
π	O-CO-O			15,25-15,5	
π	CH ₃ , CH ₂				15
σ	C=C			14,5-15,2	
σ	O-C=O				12,5-17
σ	C-O, C-C, C=O	14,57	14,57	13,8-14,1	13,5
σ	C-O-H			12,9-13,8	
π	C-OH (Phenyl)			12,4-12,8	
π	CH ₂ , CH ₃	11,35	12,00	10,5-12,4	11,00
σ, π	O-C=O				9,5-12,5
π	O (lone pair)			9,75-10,20	12,00
π	CH ₃	9,49	8,50	9,1-9,7	10,00
π	O (lone pair)			8,9-9,0	7,0
					8,5
π	CH ₃	6,35	6,00	6,4-8,8	
π	C=C	4,49			

Tabelle A.3.: Valenzbandstrukturen von Propan, Propen, PP, Benzol und Phenol als Modellsysteme für Glukose

MO	Propan [KKA+81]	Propen [KKA+81] PP [EKAC95] [FS98]	Benzol [KKA+81]	(MO)	Phenol [KKA+81]	(MO)
σ CH ₃ -CH ₃ -CH ₃			20, 00 eV	19, 00 eV			17, 51 eV	C 14a'
σ CH ₃ (Methyl)							16, 36 eV	C 15a'
σ OH							15, 51 eV	C 16a'
σ CH ₃ , C(Kette)		17, 00 eV	16, 00 eV		16, 84 eV	C 3a _{1g}		
σ CH ₃ , C(Kette)					15, 46 eV	C 2b _{1u}		
π CH ₃ , CH ₂	15, 85 eV	15, 90 eV						
σ C=C	15, 33 eV	14, 80 eV	14, 50 eV		14, 86 eV	C 1b _{2u}	14, 70 eV	C 17a'
σ C-C					13, 98 eV	C 3e _{1u}	14, 21 eV	C 18a'
								C 1a''
π CH ₃	14, 20 eV	14, 48 eV						
π CH ₃ , C=C	13, 53 eV	13, 23 eV			12, 38 eV	C 1a _{2u}	13, 44 eV	C 19a'
π C-OH (Phenyl)							11, 59 eV	C 2a''
σ C-C	12, 60 eV	12, 31 eV		13, 00 eV			12, 61 eV	C 20a'
σ C-C	12, 14 eV				11, 53 eV	C 3e _{2g}	12, 02 eV	C 21a'
π CH ₂ , CH ₃	11, 51 eV	10, 03 eV			9, 25 eV	C 1e _{1g}	9, 39 eV	C 3a''
π CH ₃			7, 50 eV	5, 00 eV			8, 70 eV	C 4a''

Literaturverzeichnis

- [AAPM13] Ahmadi, F., S. Abolghasemi, N. Parhizgari und F. Moradpour: *Effect of silver nanoparticles on common bacteria in hospital surfaces*. Jundishapur J. Microbiol., 6:209, 2013. <http://dx.doi.org/10.5812/jjm.4585>. 2
- [AEHL59] Allen, F. G., J. Eisinger, H. D. Hagstrum und J. T. Law: *Cleaning of Silicon Surfaces by Heating in High Vacuum*. J. Appl. Phys., 30:1563, 1959. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1735001>. 46
- [AKK⁺94] Aida, M., Y. Kaneda, N. Kobayashi, K. Endo und D. P. Chong: *Analysis of the Valence X-Ray Photoelectron Spectra of ten Polymers by the Semi-Empirical HAM/3 MO Method Using two Trimer Model Molecules*. B. Chem. Soc. Jpn., 67:2972–2979, 1994. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.67.2972>. 107, 108, 109, 150
- [Bah07] Bahr, S.: *Wechselwirkung organischer Moleküle mit amorphem festem Wasser*. Dissertation, TU Clausthal, 2007. 8, 10, 15, 30, 38, 86, 175
- [BB92] Beamson, G. und D. Briggs: *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta Esca300 Database*. John Wiley and Sons Ltd, 1992, ISBN 978-0471935926. 61
- [BBKA01] Bradley, J. W., H. Bäcker, P.J. Kelly und R.D. Arnell: *Space and time resolved Langmuir probe measurements in a 100 kHz pulsed rectangular magnetron system*. Surf. Coat. Tech., 142-144:337–341, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01084-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01084-2). 54
- [BFW01] Bibinov, N. K., A. A. Fateev und K. Wiesemann: *Variations of the gas temperature in He/N₂ barrier discharges*. Plasma Sources Sci. Technol., 10:579–588, 2001. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/10/4/306>. 54
- [BJWP04] Bowler, P. G., S. A. Jones, M. Walker und D. Parsons: *Microbiocidal properties of a silver-containing Hydrofiber dressing against a variety of burn wound pathogens*. J. Burn Care Rehabil., 25:192–196, 2004. 2

- [BLYS03] Brady, M. J., C. M. Lisay, A. V. Yurkovetskiy und S. P. Sawan: *Persistent silver disinfectant for the environmental control of pathogenic bacteria*. Am. J. Infect. Control, 31:208, 2003. <http://dx.doi.org/10.1067/mic.2003.23>. 2
- [BMV⁺91] Boulanger, P., C. Magermans, J. J. Verbist, J. Delhalle und D. S. Urch: *X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray emission spectroscopy of poly(ethylene oxide) and poly(vinyl alcohol): experiment and theory*. Macromolecules, 24:2757–2765, 1991. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00010a019>. 105, 107, 108, 149, 150
- [BQG86] Binning, G., C. Quate und Ch. Gerber: *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett., 56:930–933, 1986. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>. 39
- [CBN⁺12] Csóka, L., D. K. Bozanic, V. Nagy, S. Dimitrijevic-Brankovic, A. S. Luyt, G. Grozdils und V. Djokovic: *Viscoelastic properties and anti-microbial activity of cellulose fiber sheets impregnated with Ag nanoparticles*. Carbohyd. Polym., 90:1139–1146, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.06.065>. 112
- [CCG⁺09] Chappuis, S., A. Campiche, D. Gilliéron, E. M. Moser, J. Lausmaa und A. Reller: *Photocatalytically Active Titania Layers: Production at Ambient Temperature and Characterisation of Biological Properties*. Plasma Process. Polym., 6:440–445, 2009. <http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200930008>. 142
- [CNK⁺93] Collaud, M., S. Nowak, O. M. Kuttel, P. Groning und L. Schlapbach: *Surface Modifications of Polypropylene After In-Situ Ar and N₂ Plasma Treatments - An XPS Study*. Appl. Surf. Sci., 72:19–29, 1993. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90038-D](http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332(93)90038-D). 4
- [CSB12] Calonego, F. W., E. T. D. Severo und A. W. Ballarin: *Physical and mechanical properties of thermally modified wood from E. grandis*. Eur. J. Wood Prod., 70:453–460, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s00107-011-0568-5>. 1
- [CWR73] Carr, H. S., T. J. Wlodkowski und H. S. Rosenkranz: *Silver sulfadiazine: in vitro antibacterial activity*. Antimicrob. Agents Ch., 4:585–587, 1973. 2
- [CXL12] Chen, L., H. Xie und J. Li: *Electrochemical glucose biosensor based on silver nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes modified electrode*. J. Solid State Electrochem., 16:3323–3329, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-012-1773-9>. 112

- [Cza66] Czanderna, A. W.: *The interaction of carbon dioxide and ethane with silver*. J. Colloid Interf. Sci., 22:482–490, 1966. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(66\)90093-2](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(66)90093-2). 3
- [Dah10] Dahle, S.: *Grundlegende Untersuchungen an Kalk und seinen Bestandteilen*, 2010. 23
- [DE97] Davies, R. L. und S. F. Etris: *The development and functions of silver in water purification and disease control*. Catal. Today, 36:107–114, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00203-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00203-9). 2, 3
- [Dem05] Demtröder, W.: *Experimentalphysik 3*, Band 3. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. 28, 30, 37, 175
- [DG78a] Dorris, G. A. und D. G. Gray: *The Surface Analysis of Paper and Wood Fibres by ESCA. I. Application to Cellulose and Lignin*. Cell. Chem. Technol., 12:9–23, 1978. 61
- [DG78b] Dorris, G. A. und D. G. Gray: *The Surface Analysis of Paper and Wood Fibres by ESCA. II. Application to Cellulose and Lignin*. Cell. Chem. Technol., 12:721–734, 1978. 61
- [DGVMF12a] Dahle, S., R. Gustus, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs: *DBD Plasma Treatment of Titanium in Argon*. Plasma Chem. Plasma Process., eingereicht, 2012. 142
- [DGVMF12b] Dahle, S., R. Gustus, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs: *DBD plasma treatment of titanium in O₂, N₂ and air*. Plasma Chem. Plasma Process., 32:1109–1125, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s11090-012-9392-x>. 142
- [DHVMF12] Dahle, S., O. Höfft, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs: *Catalytic decomposition of silver coated cinnamyl alcohol during water exposure and the formation of silver nanoparticles*. Surf. Sci., eingereicht, 2012. 62, 64
- [DMS⁺05] Danielache, S., M. Mizuno, S. Shimada, K. Endo, T. Ida, K. Takaoka und E. Z. Kurmaev: *Analysis of ¹³C NMR Chemical Shielding and XPS for Cellulose and Chitosan by DFT Calculations Using the Model Molecules*. Polym. J., 37:21–29, 2005. <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.37.21>. 107, 181
- [DMVMF12] Dahle, S., J. Meuthen, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs: *Adsorption of silver on glucose studied with MIES, UPS, XPS and AFM*. Appl. Surf. Sci., eingereicht, 2012. 105

- [DMWuWMF12] Dahle, S., M. Marschewski, L. Wegewitz und W. Viöl und W. Maus-Friedrichs: *Silver nano particle formation on Ar plasma - treated cinnamyl alcohol*. J. Appl. Phys., 111:034902, 2012. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3680883>. 48, 62, 67, 70, 176, 181
- [DRH11] Ding, X., D. L. Richter und L. M. Matuana P. A. Heiden: *Efficient one-pot synthesis and loading of self-assembled amphiphilic chitosan nanoparticles for low-leaching wood preservation*. Carbohydr. Polym., 86:58–64, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.002>. 1
- [DS72] Dadiza, Y. M. und J. M. Saleh: *Interaction of hydrogen chloride with evaporated metal films. Part 1. - Chlorination of iron, nickel, palladium, silver and lead*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 68:269–279, 1972. <http://dx.doi.org/10.1039/F19726800269>. 3
- [DSW⁺] Dykyj, J., J. Svoboda, R. C. Wilhoit, M. Frenkel und K. R. Hall: *The Landolt-Börnstein Database*, Band 20B: Vapor Pressure and Antoine Constants for Oxygen Containing Organic Compounds, Kapitel 2 Organic Compounds, C1 to C57. Part 2, pp. 111-205. SpringerMaterials. http://dx.doi.org/10.1007/10688583_4. 20
- [DTR⁺99] Denes, A. R., Mandla A. Tshabalala, R. Rowell, F. Denes und R. A. Young: *Hexamethyldisiloxane-Plasma Coating of Wood Surfaces for Creating Water Repellent Characteristics*. Holzforschung, 53:318–326, 1999. <http://dx.doi.org/10.1515/HF.1999.052>. 2, 143
- [DWWMF12] Dahle, S., L. Wegewitz, A. Weber und W. Maus-Friedrichs: *Silicon dioxide coating of titanium dioxide nanoparticles from dielectric barrier discharge in a gaseous mixture of silane and nitrogen*. Plasma Chem. Plasma P., eingereicht, 2012. 4, 142
- [EK85] Ertl, G. und J. Küppers: *Low energy electrons and surface chemistry*, Band 2. VCH Verlagsgesellschaft, 1985. 8, 9, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 61, 175
- [EKAC95] Endo, K., Y. Kaneda, M. Aida und D. P. Chong: *Analysis of valence XPS of (CH₂-CHR)_n (R = H, CH₃, OH and F), (CH₂-CH₂-NH)_n and (CH₂-CH₂-O)_n polymers by the semiempirical HAM/3 MO method using the n-mer (n = 2, 3, 4, 5) model*. J. Phys. Chem. Solids, 56:1131–1140, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00043-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(95)00043-7). 105, 108, 150, 151
- [ESAAAO11] El-Shishtawy, R. M., A. M. Asiri, N. A. M. Abdelwahed und M. M. Al-Obtaibi: *In situ production of silver nanoparticle on cotton fabric*

- and its antimicrobial evaluation.* Cellulose, 18:75–82, 2011. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-010-9455-1>. 2
- [Fan06] Fantz, U.: *Basics of plasma spectroscopy.* Plasma Sources Sci. Technol., 15:S137–S147, 2006. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/15/4/S01>. 54, 56
- [FBB91] Foerch, R., G. Beamson und D. Briggs: *XPS Valence Band Analysis of Plasma-Treated Polymers. Surface and Interface Analysis.* Surf. Interface Anal., 17:842–846, 1991. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.740171204>. 4
- [FJG70] Foreman, M. I. und R. Foster J. Gorton: *Nuclear magnetic resonance determination of the stability of the silver ion and benzene complex.* Trans. Faraday Soc., 66:2120–2123, 1970. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9706602120>. 84
- [FM74] Fox, C. L. und S. M. Modak: *Mechanism of silver sulfadiazine action on burn wound infections.* Antimicrob. Agents Ch., 5:582–588, 1974. <http://dx.doi.org/10.1128/AAC.5.6.582>. 2, 3
- [Fri67] Friedman, L.: *Reaction of benzyne with benzene. Effect of silver ion.* J. Am. Chem. Soc., 89:3071–3073, 1967. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00988a062>. 84
- [FS98] France, R.M. und R.D. Short: *Plasma Treatment of Polymers: The Effects of Energy Transfer from an Argon Plasma on the Surface Chemistry of Polystyrene, and Polypropylene. A High-Energy Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study.* Langmuir, 14:4827–4835, 1998. <http://dx.doi.org/10.1021/la9713053>. 105, 151
- [FvdM49a] Frank, F. C. und J. H. van der Merwe: *One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory.* P. Roy. Soc. Lond. A Mat., 198:205–216, 1949. <http://www.jstor.org/stable/98165>. 58
- [FvdM49b] Frank, F. C. und J. H. van der Merwe: *One-Dimensional Dislocations. II. Misfitting Monolayers and Oriented Overgrowth.* P. Roy. Soc. Lond. A Mat., 198:216–225, 1949. <http://www.jstor.org/stable/98166>. 58
- [FvdM49c] Frank, F. C. und J. H. van der Merwe: *One-Dimensional Dislocations. III. Influence of the Second Harmonic Term in the Potential Representation, on the Properties of the Model.* P. Roy. Soc. Lond. A Mat., 200:125–134, 1949. <http://www.jstor.org/stable/98394>. 58

- [FZL12] Fu, P., P. Zhang und J. Li: *Simultaneous Elimination of Formaldehyde and Ozone Byproduct Using Noble Metal Modified TiO₂ Films in the Gaseous VUV Photocatalysis*. Int. J. Photoenergy, 2012:174862, 2012. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/174862>. 4
- [GCDS94] Groning, P., M. Collaud, G. Dietler und L. Schlapbach: *Plasma Modification of Polymethylmethacrylate and Polyethyleneterephthalate Surfaces*. J. Appl. Phys., 76:887–892, 1994. <http://dx.doi.org/10.1063/1.357765>. 4
- [GKSG00] Günster, J., S. Krischok, J. Stultz und D. W. Goodman: *Interaction of Na with Multilayer Water on MgO(100)*. J. Phys. Chem. B, 104:7977–7980, 2000. <http://dx.doi.org/10.1021/jp001375+>. 109
- [Gri64] Griem, H. R.: *Plasma Spectroscopy*. McGraw-Hill Book Company, 1964. 54
- [Gri97] Griem, H. R.: *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1997. 54
- [GU75] Goodridge, F. und E. O. Umeh: *The oxidation of benzene using anodically generated argentic silver ions*. Electrochim. Acta, 20:991–993, 1975. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(75\)85061-4](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(75)85061-4). 84
- [GvdW79] Grannemann, E. und M. van der Wiel: *Transport, Dispersion and Detection of Electrons, Ions and Neutrals*. In: *Handbook of Synchrotron Radiation*, Band 1. North Holland Pub. Co., 1979. 9
- [GZVV11] Godnjaveca, J., B. Znoja, N. Veronovskic und P. Venturinia: *Polyhedral oligomeric silsesquioxanes as titanium dioxide surface modifiers for transparent acrylic UV blocking hybrid coating*. Prog. Org. Coat., 74:654–659, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.032>. 3
- [HA87] Hiller, K. O. und K. D. Asmus: *Ti²⁺ and Ag²⁺ metal-ion-induced oxidation of methionine in aqueous solution. A pulse radiolysis study*. Int. J. Radiat. Biol., 40:597–604, 1987. <http://dx.doi.org/10.1080/09553008114551581>. 84
- [Hag79] Hagstrum, H. D.: *Excited-Atom Deexcitation Spectroscopy using Incident Ions*. Phys. Rev. Lett., 43:1050–1053, 1979. <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1050>. 31
- [HD60] Hagstrum, H. D. und C. D’Amico: *Production and Demonstration of Atomically Clean Metal Surfaces*. J. Appl. Phys., 31:715, 1960. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1735674>. 45

- [Höf02] Höfft, O.: *Wechselwirkung von Alkali-Atomen und CO₂ mit TiO₂(100) - Oberflächen*, 2002. 7, 11, 12, 32, 33, 34, 175
- [HG91a] Henzler, M. und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Verlag, 1991. 35, 175
- [HG91b] Henzler, M. und W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 1991. 35, 38, 61
- [HHK⁺09] Hefner, I., G. Herrmann, W. Kraus, C. Kreß, F. Orlik und R. Spichtinger: *Galvani Chemie 11 Ausgabe B: Zum neuen Lehrplan für die Oberstufe*. Oldenbourg bsv, 2009. 50, 176
- [Hir02] Hirschberg, J.: *Charakterisierung einer medizinischen Plasmaquelle mit μ s- und ns-Anregung*, 2002. 54, 55
- [HK84] Habenschaden, E. und J. Küppers: *Evaluation of flash desorption spectra*. Surf. Sci., 138:L147–L150, 1984. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90488-6](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(84)90488-6). 38
- [HKSS08] Hippler, R., H. Kersten, M. Schmidt und K. H. Schoenbach: *Low Temperature Plasmas - Fundamentals, Technologies and Techniques*. Wiley-VCH, Berlin, 2008. 52, 53
- [HP05] Hagelaar, G. J. M. und L. C. Pitchford: *Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models*. Plasma Sources Sci. Technol., 14:722–733, 2005. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/011>. 56
- [HPK04] Hurtta, M., I. Pitkänen und J. Knuutinen: *Melting behaviour of D-sucrose, D-glucose and D-fructose*. Carbohydr. Res., 339:2267–2273, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2004.06.022>. 49
- [HRL⁺12] Haensel, T., M. Reinmöller, P. Lorenz, W. J. D. Beenken, S. Krischok und S. I. U. Ahmed: *Valence band structure of cellulose and lignin studied by XPS and DFT*. Cellulose, 19:1005–1011, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-012-9681-9>. 99, 107, 108, 109, 181
- [IK11] Ilg, Y. und J. Kreyenschmidt: *Effects of food components on the antibacterial activity of polypropylene surfaces containing silver ions (Ag⁺)*. Int. J. Food. Sci. Tech., 46:1469–1476, 2011. 2
- [IKAE95] Inoue, C., Y. Kaneda, M. Aida und K. Endo: *Simulation of XPS of Poly(vinyl alcohol), Poly(acrylic acid), Poly(vinyl acetate), and Poly(methyl methacrylate) Polymers by an Ab Initio MO Method Using*

- the Model Molecules*. Polym. J., 27:300–309, 1995. <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.27.300>. 105, 149
- [ISV⁺10] Ilic, V., Z. Saponjic, V. Vodnic, S. Lazovic, S. Dimitrijevic, P. Jovancic, J. M. Nedeljkovic und M. Radetic: *Bactericidal Efficiency of Silver Nanoparticles Deposited onto Radio Frequency Plasma Pretreated Polyester Fabrics*. Ind. Eng. Chem. Res., 49:7287–7293, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/ie1001313>. 2
- [JKHR09] Janardhanan, R., M. Karuppaiah, N. Hebalkar und T. N. Rao: *Synthesis and surface chemistry of nano silver particles*. Polyhedron, 28:2522–2530, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2009.05.038>. 112
- [JMS72] Janssen, M. M. P., J. Moolhuysen und W. M. H. Sachtler: *FEM study of the interaction of silver whiskers and epitaxial layers with N₂O and O₂*. Surf. Sci., 33:624–629, 1972. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(72\)90152-5](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(72)90152-5). 3
- [JvdM99] Jonkers, J. und J. A. M. von der Mullen: *The excitation temperature in (helium) plasmas*. J. Quant. Spectrosc. Ra., 61:703–409, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4073\(98\)00059-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4073(98)00059-4). 54
- [KBK⁺09] Kuchenbecker, M., N. Bibinov, A. Kaemling, D. Wandke, P. Awakowicz und W. Viöl: *Characterization of DBD plasma source for biomedical applications*. J. Phys. D: Appl. Phys., 42:045212, 2009. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/4/045212>. 53
- [KCK⁺08] Kampmann, Y., E. De Clerck, S. Kohn, D. K. Patchala, R. Lange-rook und J. Kreyenschmidt: *Study on the antimicrobial effect of silver-containing inner liners in refrigerators*. J. Appl. Microbiol., 104:1808, 2008. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2672.2008.03727.x>. 2
- [KEE99] Kogelschatz, U., B. Eliasson und W. Egli: *From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges*. Pure. Appl. Chem., 71:1819–1828, 1999. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199971101819>. 54
- [KEH02] Kirschner, J., H. Engelhard und D. Hartung: *An evaporation source for ion beam assisted deposition in ultrahigh vacuum*. Rev. Sci. Instrum., 73:3853–3860, 2002. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1511791>. 14
- [KKA⁺81] Kimura, K., S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata: *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*. Japan Scientific Societies Press, Tokyo and Halsted Press, New York, 1981. 62, 63, 105, 151, 181

- [KL23] Kingdon, K. H. und I. Langmuir: *The Removal of Thorium from the Surface of a Thoriated Tungsten Filament by Positive Ion Bombardment*. Phys. Rev., 22:148–160, 1923. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.22.148>. 52
- [Kla05] *Investigation of pure and plasma treated spruce with surface analytical techniques*, 2005, ISBN 3-00-017207-69. 2
- [Kla09] Klarhöfer, L.: *Elektronenspektroskopische Untersuchungen an funktionalisiertem Holz und Holzbestandteilen*. Dissertation, TU Clausthal, 2009. 2, 4, 5, 6, 16, 17, 20, 45, 61, 62, 63, 64, 76, 99, 105, 109, 110, 112, 129, 175, 181
- [Kog02] Kogelschatz, U.: *Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges*. IEEE Nucl. Plasma Sci. Soc., 30:1400–1408, 2002. <http://dx.doi.org/10.1109/TPS.2002.804201>. 51
- [Kog03a] Kogelschatz, U.: *Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications*. Plasma Chem. Plasma Phys., 23:1, 2003. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1022470901385>. 53, 54
- [Kog03b] Kogelschatz, U.: *Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications*. Plasma Chem. Plasma P., 23:1–46, 2003. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1022470901385>. 54
- [Kog07] Kogelschatz, U.: *Twenty years of Hakone symposia: From basic plasma chemistry to billion dollar markets*. Plasma Process. Polym., 4:678–681, 2007. <http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200700018>. 54
- [Kri08] Kritayakornupong, C.: *The Jahn-Teller effect of the Ag^{2+} ion in aqueous solution: A hybrid ab initio quantum mechanical/molecular mechanical dynamics simulation*. Chem. Phys. Lett., 455:207–212, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2008.02.103>. 84
- [KSCSD12] Kibanova, D., M. Sleiman, J. Cervini-Silva und H. Destailats: *Adsorption and photocatalytic oxidation of formaldehyde on a clay-TiO₂ composite*. J. Hazard. Mater., 211-212:233–239, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.008>. 4
- [KVMF10] Klarhöfer, L., W. Viöl und W. Maus-Friedrichs: *Electron spectroscopy on plasma treated lignin and cellulose*. Holzforschung, 64:331–336, 2010. <http://dx.doi.org/10.1515/HF.2010.048>. 2, 83, 93, 99

- [KVS⁺07] Klarhöfer, L., F. Voigts, D. Schwendt, B. Roos, W. Viöl, O. Höfft und W. Maus-Friedrichs: *Fundamental study of the interaction of Ti atoms with spruce surfaces*. *Holzforschung*, 61:523–527, 2007. <http://dx.doi.org/10.1515/HF.2007.081>. 141
- [KWK⁺00] Klueh, U., V. Wagner, S. Kelly, A. Johnson und J. D. Bryers: *Efficacy of silver-coated fabric to prevent bacterial colonization and subsequent device-based biofilm formation*. *J. Biomed. Mater. Res.*, 53:621–631, 2000. [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4636\(2000\)53:6<621::AID-JBM2>3.0.CO;2-Q](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4636(2000)53:6<621::AID-JBM2>3.0.CO;2-Q). 3
- [Lan02] Lansdown, A. B. G.: *Silver. I: Its antibacterial properties and mechanisms of action*. *J. Wound Care*, 11:125–130, 2002. 2
- [Lan04] Lansdown, A. B. G.: *A review of the use of silver in wound care; facts and fallacies*. *Br. J. Nurs.*, 13:S6–S19, 2004. 2
- [Lau02] Laux, C. O.: *Radiation and Nonequilibrium Collisional-Radiative Models*. In: Fletcher, D., J. M. Charbonnier, G. S. R. Sarma und T. Magin (Herausgeber): *Physico-Chemical Modeling of High Enthalpy and Plasma Flows*. Karman Institute Lecture Series 2002-07, Rhode-Saint-Genèse, Belgium, 2002. 55
- [LD64] Lieb, F. und W. Dietner: *Ein Beitrag zur Behandlung von Wundinfektionen mit Silbergaze*. *Klinische Medizin*, 19:237, 1964. 2
- [LHC⁺06] Lok, C. N., C. M. Ho, R. Chen, Q. Y. He, W. Y. Yu, H. Sun, P. K. H. Tam, J. F. Chiu und C. M. Che: *Proteomic Analysis of the Mode of Antibacterial Action of Silver Nanoparticles*. *J. Proteome Res.*, 5:916–924, 2006. <http://dx.doi.org/10.1021/pr0504079>. 2
- [LHC⁺07] Lok, C., C. Ho, R. Chen, Q. He, W. Yu, H. Sun, P. K. Tam, J. Chiu und C. Che: *Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities*. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 12:527–534, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/s00775-007-0208-z>. 2
- [Lie65] Liese, W.: *The Warty Layer*. In: Côté, W. A. (Herausgeber): *Cellular Ultrastructure of Woody Plants*, Seiten 251–269. Syracuse University Press, 1965. 144
- [Lis89] Liston, E. M.: *Plasma Treatment for Improved Bonding - A Review*. *J. Adhesion*, 30:199–218, 1989. dx.doi.org/10.1080/00218468908048206. 4

- [LLJ12] Liang, W., J. Li und Y. Jin: *Photo-catalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂/UV, Ag/TiO₂/UV and Ce/TiO₂/UV*. Build. Environ., 51:345–350, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.12.007>. 4
- [LN01] Liu, S. und M. Neiger: *Excitation of dielectric barrier discharges by unipolar submicrosecond square pulses*. J. Phys. D: Appl. Phys., 34:1632–1638, 2001. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/34/11/312>. 54
- [Lon30] London, F.: *Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte*. Z. Physik, 63:245–279, 1930. <http://www.springerlink.com/content/rx775241231700w0/fulltext.pdf>. 41
- [LRQI05] Liu, J., P. Raveendran, G. Qina und Y. Ikushima: *Self-assembly of β -D glucose-stabilized Pt nanocrystals into nanowire-like structures*. Chem. Commun., Seiten 2972–2974, 2005. <http://dx.doi.org/10.1039/B502342D>. 115, 117, 136
- [LT29] Langmuir, I. und L. Tonks: *General Theory of the Plasma of an Arc*. Phys. Rev., 34:876–922, 1929. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.34.876>. 51
- [LXL⁺12] Liao, Y., C. Xie, Y. Liu, H. Chen, H. Li und J. Wu: *Comparison on photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂, ZnO and their composite*. Ceram. Int., 38:4437–4444, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.03.016>. 4
- [Mad78] Madix, Robert J.: *The application of flash desorption spectroscopy to chemical reactions on surfaces: Temperature programmed reaction spectroscopy*. Crit. Rev. Solid State, 7:143–152, 1978. <http://dx.doi.org/10.1080/10408437808243436>. 38
- [Man43] Manley, T. C.: *The electric characteristics of the ozonator discharge*. J. Electrochem. Soc., 84:83–96, 1943. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3071556>. 53
- [Mel12] Melk, BBK: *Holzmarkt Herbst 2012*. Landwirtschaftskammer Niederösterreich, 2012. <http://www.lk-noe.at/?+Holzmarkt+Herbst+2012+&id=2500%2C1755749%2C%2C%2C>. 1
- [MF04] Maus-Friedrichs, W.: *Charakterisierung oxidischer Funktionsoberflächen mit Methoden der Oberflächenphysik*. Habilitationsschrift an der TU Clausthal, 2004. 31

- [MFC⁺12] Maggini, S., E. Feci, E. Cappelletto, F. Girardi, S. Palanti und R. DiMaggio: *(I/O) Hybrid Alkoxysilane/Zirconium-Oxocluster Copolymers as Coatings for Wood Protection*. Appl. Mater. Interfaces, 4:4871–4881, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/am301206t>. 1
- [MJDT⁺99] Moliton, J. P., C. Jussiaux-Devilder, T. Trigaud, R. Lazzaroni, J. L. Bredas, S. Galaup, Y. Kihn und J. Sevely: *Plasmons as the primary mechanism of ion-induced modifications in polymers*. Philos. Mag. B, 79:793–815, 1999. <http://dx.doi.org/10.1080/13642819908205750>. 107, 108, 109, 150
- [MM04] Mai, C. und H. Militz: *Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds - a review*. Wood Sci. Technol., 37:453–461, 2004. <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-004-0225-9>. 2, 143
- [MR08] Mireault, N. und G. G. Ross: *Modification of Wetting Properties of CR39 by Plasma Source Ion Implantation*. Appl. Surf. Sci., 254:6908–6914, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.098>. 4
- [MSSB97] Moulder, J. F., W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben: *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Technischer Bericht, Physical Electronics Inc., 1997. 28
- [MWM02] Morita, S., R. Wiesendanger und E. Meyer: *Noncontact atomic force microscopy*. 2002. 42
- [N.A63] N.A.: *Rules of Carbohydrate Nomenclature*. J. Org. Chem., 28:281–291, 1963. <http://dx.doi.org/10.1021/jo01037a001>. 49
- [NB97] Neinhuis, C. und W. Barthlott: *Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces*. J. Phys. D: Appl. Phys., 79:667–677, 1997. <http://dx.doi.org/10.1006/anbo.1997.0400>. 145
- [NDMW87] Niemantsverdriet, J. W., P. Dolle, K. Markert und K. Wandelt: *Evaluation of flash desorption spectra*. J. Vac. Sci. Technol. A, 5:875–879, 1987. <http://dx.doi.org/10.1116/1.574331>. 38
- [NK09] Namyslo, J. C. und D. E. Kaufmann: *Chemical Improvement of Surfaces, 1: Novel Functional Modification of Wood with Covalently Bound Organoboron Compounds*. Holzforschung, 63:627–632, 2009. <http://dx.doi.org/10.1515/HF.2009.112>. 1

- [Non91] Nonaka, S.: *Fundamental Features of Plasma Impedance in Planar Radio-Frequency Discharges*. Jpn. J. Appl. Phys., 30:3518–3525, 1991. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.30.3518>. 53
- [Nor79] Norström, H.: *Experimental and design information for calculating impedance matching networks for use in rf sputtering and plasma chemistry*. Vacuum, 29:341–350, 1979. [http://dx.doi.org/10.1016/0042-207X\(79\)90312-9](http://dx.doi.org/10.1016/0042-207X(79)90312-9). 53
- [Oes11] Oesterreich, Landwirtschaftskammer: *Holzmarkt KW 43/2011: Die zurzeit günstigen Bedingungen zum Verkauf nützen*. Bauernzeitung, 21, 2011. <http://www3.bauernzeitung.at/?id=2500%2C121346%2C%2C>. 1
- [OHS⁺98] Okudaira, K. K., S. Hasegawa, P. T. Sprunger, E. Morikawa, V. Saile, K. Seki, Y. Harada und N. Ueno: *Photoemission study of pristine and photodegraded poly(methyl methacrylate)*. J. Appl. Phys., 83:4292–4298, 1998. <http://dx.doi.org/10.1063/1.367188>. 107, 150
- [OM04] Ono, M. und E. Morikawa: *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy Study of Synchrotron Radiation-Degraded Polyethylene Ultrathin Films*. J. Phys. Chem. B, 108:1894–1897, 2004. <http://dx.doi.org/10.1021/jp030509r>. 105, 107, 108, 109, 149
- [OS99] Oja, V. und E. M. Suuberg: *Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of D-Glucose, D-Xylose, Cellobiose, and Levoglucosan*. J. Chem. Eng. Data, 44:26–29, 1999. <http://dx.doi.org/10.1021/je980119b>. 49
- [Pan06] Pancheshnyi, S.: *Comments on Intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electric field strength in plasmas*. J. Phys. D: Appl. Phys., 39:1708–1710, 2006. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/39/8/N01>. 54
- [PAV⁺05] Paris, P., M. Aints, F. Valk, T. Plank, A. Haljaste, K. V. Kozlov und H. E. Wagner: *Intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electric field strength in plasmas*. J. Phys. D: Appl. Phys., 38:3894–3899, 2005. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/38/21/010>. 54
- [PAV⁺06] Paris, P., M. Aints, F. Valk, T. Plank, A. Haljaste, K. V. Kozlov und H. E. Wagner: *Reply to comments on Intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electric field strength in plasmas*. J. Phys. D: Appl. Phys., 39:2636–2639, 2006. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/39/12/N01>. 54

- [PD12] Pal, J. und M. K. Deb: *Microwave synthesis of polymer coated silver nanoparticles by glucose as reducing agent*. Indian J. Chem., 51:821–824, 2012. 112
- [PFG⁺00] Pinnell, S. R., D. Fairhurst, R. Gillies, M. A. Mitchnick und N. Kollias: *Microfine Zinc Oxide is a Superior Sunscreen Ingredient to Microfine Titanium Dioxide*. Dermatol. Surg., 26:309–314, 2000. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1524-4725.2000.99237.x>. 3, 142
- [Pol74] Polaschegg, H.: *Spherical Analyzer with Pre-Retardation (Leybold EA10)*. 1974. 9
- [PR87] Prabhakaran, K. und C. N. R. Rao: *A combined EELS-XPS study of molecularly chemisorbed oxygen on silver surfaces: evidence for superoxo and peroxo species*. Surf. Sci., 186:L575–L580, 1987. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)80379-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80379-5). 3
- [PS92] Phillips, R. und P. Sarnak: *Perturbation theory for the Laplacian on automorphic functions*. J. Amer. Math. Soc., 5:1–32, 1992. <http://www.ams.org/journals/jams/1992-05-01/S0894-0347-1992-1127079-X/S0894-0347-1992-1127079-X.pdf>. 33
- [PW28] Polanyi, M. und E. Wigner: *Über die Interferenz von Eigenschwingungen als Ursache von Energieschwankungen und chemischer Umsetzung*. Z. Phys. Chem. - Stoch. Ve., 139:439–452, 1928. 38
- [PYX13] Peng, H., A. Yang und J. Xiong: *Green, microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using bamboo hemicelluloses and glucose in an aqueous medium*. Carbohydr. Polym., 91:348–355, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.073>. 112
- [QMDW11] Qi, F., A. Moiseev, J. Deubener und A. Weber: *Thermostable photocatalytically active TiO₂ anatase nanoparticles*. J. Nanopart. Res., 13:1325–1334, 2011. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-010-0211-0>. 142
- [RB74] Roy, D. R. und J. A. Bailey: *Effect of silver from cloud seeding on rumen microbial function*. Water Air Soil Poll., 3:343–351, 1974. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00226465>. 2
- [Red62] Redhead, P. A.: *Thermal Desorption of Gases*. Vacuum, 12:203–211, 1962. [http://dx.doi.org/10.1016/0042-207X\(62\)90978-8](http://dx.doi.org/10.1016/0042-207X(62)90978-8). 38

- [RG50] Rundle, R. E. und J. H. Goring: *Structure of the Silver Perchlorate-Benzene Complex*. J. Am. Chem. Soc., 72:5337–5337, 1950. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01167a535>. 84
- [Ric97] Richter, G.: *Stoffwechselphysiologie der Pflanzen*, Seite 373. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 1997, ISBN 978-3-13-442006-7. 99
- [RM06] Radheshkumar, C. und H. Münstedt: *Antimicrobial polymers from polypropylene/silver*. React. Funct. Polym., 66:780–788, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.11.005>. 2, 3, 84
- [RMB⁺75] Robertson, S. D., B.D. McNico, J.H. De Baas, S.C. Kloet und J. W. Jenkins: *Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction*. J. Catal., 37:424–431, 1975. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90179-7](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(75)90179-7). 38
- [Roo07] Roos, B.: *Spektroskopische und mikroskopische Untersuchungen von funktionalisierten Holzoberflächen*, 2007. 41, 176
- [SAA⁺87] Schutzrecht, FR 2585694-A1, JP 60147287-A, JP 92005519-B, DE 3522713-A, FR 2585694-A, BR 8503755-A, CN 8505484-A, CA 1297405-C und DE 3522713-C2: *Water sterilising agent - comprising silver sputtered onto a porous substrate e.g. zeolite*. N. Someya, 1987. 2
- [SAAC82] Schutzrecht, DE 3228850-A1, DE 3228850-A und DE 3228850-C: *Semipermeable membrane, esp. for sensors or filters - coated with substances such as silver and carbon, so silver ions are released to kill microbes*. H. Bauser, H. Chmiel, G. Hellwig, B. Schindler, 1982. 2
- [SAB88] Schutzrecht, JP 63222100-A und JP 95088286-B2: *Whiskers, for material of filters, ceilings, floors, etc. - are prepd. by reducing metal with anti-microbe function e.g. silver, copper, zinc or platinum on whiskers of potassium titanate*. Otsuka Kagaku Yakuhin KK, 1988. 2
- [SAB91] Schutzrecht, JP 60174707-A und JP 93024125-B: *Hair cosmetic with anti-dandruff, itching and -microbial effects - contains fine particle like zeolite retaining at least one metal ion selected from silver, copper and zinc*. Kanebo Ltd., 1991. 2
- [Sah20] Saha, M. D.: *Ionization in the solar chromosphere*. Philos. Mag., 40:472–488, 1920. <http://dx.doi.org/10.1080/14786441008636148>. 52

- [Sak94] Sakurai, J.J.: *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1994, ISBN 0-201-53929-2. 33
- [Sch69] Schutzrecht, JP 71028099 B: *Microbiocidal silver ion compositions for water*. Y. Suzuki, 1969. 2
- [Sch87] Schutzrecht, DD242799 A: *Inhibiting microbial growth and turbidity in cooling water - used in casting polyamide from melt, by adding silver contg. fungicide which releases chlorine*. B. Ebert, K. Wiltzer, R. Rudert, H. U. Kammer, P. Lausmann, D. Krell, D. Eismann, K. H. Ebert, 1987. 2
- [Sch90] Schutzrecht, JP 2184391 A: *Producing silver soln. utilising silver-coated carrier - by forming carrier of organic and inorganic materials with large surface volume, activating surface by chemical treatment, silver coating*. M. Otsuki, 1990. 2
- [Sch91] Schutzrecht, JP 3045709 A: *Anti-microbial fibre - contains metal colloid(s) selected from tin, lead, copper and silver for use in underwear or for fishing net*. Nichibi KK, 1991. 2
- [Sch93a] Schutzrecht, JP 5078999 A: *Sheet-like microbial material for air filters - obtd. by forming mixt. of fine powder of glass contg. monovalent silver ions, and glass fibre into sheets*. Nippon Sheet Glass Co. Ltd., 1993. 2
- [Sch93b] Schutzrecht, JP JP5057706 A: *Wood prod. or similar prod. for building material and furniture - contains antimicrobial agent and corrosion inhibitor comprising antimicrobial e.g. silver ion, and carrier e.g. calcium carbonate and zinc oxide whisker*. Matsushita Elec. Ind. Co. Ltd., 1993. 2
- [Sch07] Schwendt, D.: *Mikroskopische und spektroskopische Untersuchungen an nanoskaligen SrTiO₃-Partikeln*, 2007. 7, 175
- [SD03] Schubert, D. W. und T. Dunkel: *Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution*. Mater. Res. Innov., 7:314–321, 2003. <http://dx.doi.org/10.1007/s10019-003-0270-2>. 47
- [SFGF05] Staak, D., B. Farouk, A. Gutsol und A. Fridman: *Characterization of a dc atmospheric pressure normal glow discharge*. Plasma Sources Sci. Technol., 14:700–711, 2005. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/009>. 55

- [SFR⁺09] Serra, A., E. Filippo, M. Re, M. Palmisano, M. Vittori-Antisari, A. Buccolieri und D. Manno: *Non-functionalized silver nanoparticles for a localized surface plasmon resonance-based glucose sensor*. Nanotechnology, 20:165501, 2009. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/16/165501>. 115, 136
- [SIE⁺00] Shimada, S., T. Ida, K. Endo, M. Suhara, E. Z. Kurmaev und D. P. Chong: *Theoretical X-Ray Photoelectron and Emission Spectra of C-, N-, and O-Containing Polymers by Density-Functional Theory Calculations using Model Molecules*. Polym. J., 32:1030–1037, 2000. <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.32.1030>. 105, 149
- [SKK01] Stracke, P., S. Krischok und V. Kempter: *Ag-adsorption on MgO: investigations with MIES and UPS*. Surf. Sci., 473:86–96, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00956-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00956-0). 58
- [SMS81] Stuve, E. M., R. J. Madix und B. A. Sexton: *The adsorption and reaction of H₂O on clean and oxygen covered Ag(110)*. Surf. Sci., 111:11–25, 1981. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2584\(81\)90208-5](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2584(81)90208-5). 3
- [SO95] Solioz, M. und A. Odermatt: *Copper and silver transport by CopB-ATPase in membrane vesicles of Enterococcus hirae*. J. Biol. Chem., 270:9217–9221, 1995. <http://dx.doi.org/10.1074/jbc.270.16.9217>. 2
- [Spa16] Sparrow, C. M.: *On Spectroscopic Resolving Power*. Astrophys. J., 44:76–86, 1916. <http://dx.doi.org/10.1086/142271>. 61
- [SR58] Smith, H. G. und R. E. Rundle: *The Silver Perchlorate-Benzene Complex, C₆H₆·AgClO₄, Crystal Structure and Charge Transfer Energy*. J. Am. Chem. Soc., 80:5075–5080, 1958. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01552a020>. 84, 87
- [Srd09] Srdan, T.: *Efficiency evaluation of the disinfectant based on silver and hydrogen peroxide*. J. Agr. Sci., 54:269–275, 2009. <http://dx.doi.org/10.2298/JAS0903269T>. 2
- [SSM09] Singh, M., I. Sinha und R. K. Mandal: *Role of pH in the green synthesis of silver nanoparticles*. Mater. Lett., 63:425–427, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.10.067>. 112
- [STH⁺08] Sasaki, M., K. Takahashi, Y. Haneda, H. Satoh, A. Sasaki, A. Narumi, T. Satoh, T. Kakuchi und H. Kaga: *Thermochemical transformation of glucose to 1,6-anhydroglucose in high-temperature steam*. Carbohydr.

- Res., 343:848–854, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2008.02.005>. 112
- [Str00] Stracke, P.: *Elektronenspektroskopische Untersuchungen der Metalladsorption auf MgO*. Dissertation, TU Clausthal, 2000. 7, 64
- [Str11] Stroth, U.: *Plasmaphysik*. 2011. 51, 52, 54
- [SZ10] Shao, W. und Q. Zhao: *Influence of reducers on nanostructure and surface energy of silver coatings and bacterial adhesion*. Surf. Coat. Technol., 204:1288–1294, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.015>. 112
- [TTP12] Teng, T. P., T. C. Teng und S. I. Pan: *Degradation of Gaseous Formaldehyde by Visible Light-Responsive Titania Photocatalyst Filter*. Int. J. Photoenergy, 2012:739734, 2012. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/739734>. 4
- [TYYO77] Tabushi, I., H. Yamada, Z. Yoshida und R. Oda: *Reactions of Benzyne-Silver Cation Complex with Substituted Benzenes*. B. Chem. Soc. Jpn., 50:261–296, 1977. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.50.291>. 84
- [VGP12] Venediktov, E. A., A. R. F. Ganiev und V. A. Padokhin: *Mechanism of formation of silver nanoparticle ensembles in an aqueous solution of glucose*. Doklady Chemistry, 442:34–36, 2012. <http://dx.doi.org/10.1134/S0012500812020085>. 112
- [VMB⁺07] Valsesia, A., T. Meziani, F. Bretagnol, P. Colpo, G. Ceccone und F. Rossi: *Plasma assisted production of chemical nano-patterns by nano-sphere lithography: application to bio-interfaces*. J. Phys. D: Appl. Phys., 40:2341–2347, 2007. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/40/8/S13>. 145, 146
- [vR83] Roosmalen, A. J. van: *Plasma parameter estimation from rf impedance measurements in a dry etching system*. Appl. Phys. Lett., 42:416–418, 1983. <http://link.aip.org/link/doi/10.1063/1.93948>. 53
- [WAH⁺09] Wolkenhauer, A., G. Avramidis, E. Hauswald, H. Militz und W. Viöl: *Sanding vs. Plasma Treatment of Aged Wood: A Comparison with Respect to Surface Energy*. Int. J. Adhes. Adhes., 29:18–22, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2007.11.001>. 2
- [WD69] Wilhelm, F. X. und M. Daune: *Interactions des ions métalliques avec le DNA. III. Stabilité et configuration des complexes Ag-DNA*. Biopolym., 8:121–137, 1969. <http://dx.doi.org/10.1002/bip.1969.360080110>. 3

- [WH94] Weaver, J. F. und G. B. Hoflund: *Surface Characterization Study of the Thermal Decomposition of Ag₂O*. Chem. Mater., 6:1693–1699, 1994. <http://dx.doi.org/10.1021/cm00046a022>. 67
- [Wie94] Wiesendanger, R.: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994. 40, 42
- [WNKV⁺04] Wagner, C. D., A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allinson, C. J. Powell und J. R. Rumble Jr.: *NIST Standard Reference Database 20*. National Institute of Standards and Technology, 2004. 28
- [Woo71] Wood, B. J.: *The rate and mechanism of interaction of oxygen atoms and hydrogen atoms with silver and gold*. J. Phys. Chem., 75:2186–2195, 1971. <http://dx.doi.org/10.1021/j100683a021>. 3
- [WV70] Wasserman, H. J. und J. S. Vermaak: *On the determination of a lattice contraction in very small silver particles*. Surf. Sci., 22:164–172, 1970. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(70\)90031-2](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(70)90031-2). 58
- [WvdM74] Wuite, J. und B. J. van der Meer: *Silbernitrat-Lokaltherapie bei Ulcu cruris mit Pseudomonas aeruginosa-Superinfektion*. Der Hautarzt, 25:388–391, 1974. 2
- [YHK05] Yamanaka, M., K. Hara und J. Kudo: *Bacterial actions of a silver ion solution on Escherichia coli, studied by energy-filtering transmission electron microscopy and proteomic analysis*. Appl. Environ. Microbiol., 71:7589–7593, 2005. [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4636\(2000\)53:6<621::AID-JBM2>3.0.CO;2-Q](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4636(2000)53:6<621::AID-JBM2>3.0.CO;2-Q). 3
- [YJW⁺12] Yu, Y., Z. Jiang, G. Wang, G. Tian, H. Wang und Y. Song: *Surface functionalization of bamboo with nanostructured ZnO*. Wood Sci. Technol., 46:781–790, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-011-0446-7>. 3, 142
- [YL85] Yeh, J.J. und I. Lindau: *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$* . Atom. Data Nucl. Data, 32:1–155, 1985. [http://dx.doi.org/10.1016/0092-640X\(85\)90016-6](http://dx.doi.org/10.1016/0092-640X(85)90016-6). 107
- [ZF13] Zalach, J. und St. Franke: *Iterative Boltzmann plot method for temperature and pressure determination in a xenon high pressure discharge lamp*. J. Appl. Phys., 113:043303, 2013. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4788701>. 53

- [ZWJ⁺12] Zhu, Y., W. Wang, X. Jiaa, T. Akasaka, S. Liao und F. Watari: *Deposition of TiC film on titanium for abrasion resistant implant material by ion-enhanced triode plasma CVD*. Appl. Surf. Sci., 262:156–158, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.152>. 142

Index

- AES, 23
- AFM, 39
 - Aufbau, 21
 - Contact-Mode, 41
 - Intermittent-Mode, 43
 - Non-Contact-Mode, 42
- Augerelektronenspektroskopie, *siehe* AES
- Halbkugelanalysator, 9, 26
- Langmuir (Einheit), 64
- MIES, 30
 - Quelle, 7
 - AD-Prozess, 31
 - AN-Prozess, 33
 - AU-Prozess, 34
 - RT-Prozess, 32
- Photoelektronenspektroskopie, 25
 - Röntgenphotoelektronenspektroskopie, *siehe* XPS
 - Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie, Voigt-Profil, 61
siehe UPS
- Plasma
 - Aufbau, 18
 - DBD, 4, 51
 - Debye-Länge, 51
 - Diagnostik, 53
 - Dielektrisch Behinderte Entladung, 4, 51
 - Ionisationsgrad, 52
 - Parameter, 49
 - Paschenkurve, 52
 - Plasmafrequenz, 52
 - Plasmaparameter, 51
 - Saha-Eggert-Gleichung, 52
 - Townsend-Koeffizient, 52
- QMS, 34
 - Aufbau, 11
 - TPD-System, 11
- Quadrupol Massenspektrometer, *siehe* QMS
- Rasterkraftmikroskopie, *siehe* AFM
- Sparrow-Kriterium, 61
- Temperatur-programmierte Desorption, *siehe* TPD
- TPD, 37
 - Aufbau, 11
- TPRS, 38
- UPS, 30
 - HeII-Quelle, 7
- XPS, 27
 - Oxidschichtdicke, 29
 - Schichtdicke, 28
 - shake-up, 61
 - Stöchiometrie, 28

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematischer Aufbau der Hauptkammer an Labor 422 [Kla09]	6
2.2. Schematischer Aufbau der MIES-Quelle [Sch07]	7
2.3. Schematischer Aufbau der VUV-Entladungslampe Omicron HIS13 [Bah07]	8
2.4. Schematischer Aufbau der Röntgenquelle Fisons XR3E2-324	9
2.5. Schematischer Aufbau des Halbkugelanalysators Leybold EA10 [Bah07] .	10
2.6. Schematischer Aufbau des TPD-Systems [Höf02]	12
2.7. Schematische Darstellung von Funktionsprinzip (oben) und Aufbau (un-	
ten) der Ionenkanone (© PHI)	13
2.8. Aufbau der Metallverdampfer (© Omicron)	14
2.9. Schematische Darstellung des Gaseinlasssystems [Bah07]	15
2.10. Schematischer Aufbau und Fotos der Schleusen- und Präparationskammer	
[Kla09]	16
2.11. Schematischer Aufbau und Fotos der Schleusen- und Präparationskammer	
[Kla09]	17
2.12. Aufbau der Plasmaelektrode	18
2.13. Vergrößerter Ausschnitt zu Abbildung 2.12 als CAD Modell	19
2.14. Verdampfer für organische Materialien vom Typ Kentax TCE-BS	19
2.15. Quarzglas-Tiegel für den Kentax Verdampfer	20
3.1. Schematische Darstellung des Auger-Effekts	24
3.2. Anteile von Augereffekt und Röntgenemission an der Relaxation von Ato-	
men mit kernnahen Löchern (aus: [EK85])	25
3.3. Schematische Darstellung der Energiebilanz bei der Photoelektronenspek-	
troskopie	26
3.4. Schematische Darstellung des AD - Prozesses	31
3.5. Schematische Darstellung eines resonanten Transfers	32
3.6. Schematische Darstellung des AN - Prozesses	33
3.7. Schematische Darstellung des AU - Prozesses	34
3.8. Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers (aus: [HG91a])	35
3.9. Stabile Lösungen der Mathieuschen Differentialgleichungen (aus: [Dem05])	37
3.10. Schematischer Aufbau eines AFM	39
3.11. Schematische Darstellung eines Lennard-Jones-(exp,6)-Potentials (Gl. 3.29)	
mit den Parametern γ und r_0	40

3.12. REM Aufnahmen und Schemazeichnung mit Maßen (links aus [Roo07], mitte und rechts ©Mikromasch) eines AFM Cantilevers für Contact- Mode Mikromasch NSC15-AL BS	41
4.1. Lignin (a) und die zugehörigen Modellsubstanzen Sinapylalkohol (b), Co- niferylalkohol (c) und Zimtalkohol (d) [DMWuWMF12]	48
4.2. Haworth-Strukturformeln für D-(+)-Glukose (a) und D-(+)-Cellobiose (b), sowie einen Vergleich der beiden Anomere von D-Glukose (aus [HHK ⁺ 09])	50
4.3. Plasmabehandlung einer Probe bei verschiedenen Drücken	55
4.4. Gemessenes OES-Spektrum (blaue Linie) und dazugehörige Simulation (rote Linie) des Plasmas über einem Kiefernspiltholzurniers	56
4.5. AFM-Aufnahme einer Ag-Schicht auf Si(100)	57
4.6. MIES- und UPS-Spektren der Silber-Referenzschicht	57
4.7. XPS-Ag3d-Spektrum der Silber-Referenzschicht	59
5.1. MIES- und UPS-Spektren einer Zimtalkoholschicht wie präpariert (schwar- ze Linien), nach der Adsorption von Silber (rote Linien) und nach anschlie- ßendem Wasserangebot (blaue Linien)	63
5.2. XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht wie präpariert	65
5.3. XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach der Adsorption von Silber	65
5.4. XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach der Adsorption von Sil- ber und darauffolgendem Wasserangebot	66
5.5. XPS-O1s-Spektren einer Zimtalkoholschicht wie präpariert (schwarze Li- nien und Punkte), nach der Adsorption von Silber (rote Linien und Punk- te) und anschließendem Wasserangebot (blaue Linien und Punkte)	66
5.6. XPS-Ag3d-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach der Adsorption von Silber	68
5.7. XPS-Ag3d-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach der Adsorption von Silber und darauffolgendem Wasserangebot	68
5.8. QMS-Spektren verschiedener desorbierter Reaktionsprodukte bei einem Wasserangebot auf silberbeschichtetem Zimtalkohol	69
5.9. AFM-Bild einer Zimtalkoholschicht nach der Adsorption von Silber und darauffolgendem Wasserangebot	71
5.10. MIES- und UPS-Spektren einer Zimtalkoholschicht vor (schwarze Linien) und nach einem Wasserangebot (blaue Linien)	72
5.11. XPS-C1s- und -O1s-Spektren einer Zimtalkoholschicht vor (schwarze Li- nien) und nach einem Wasserangebot (blaue Linien)	73
5.12. MIES- und UPS-Spektren einer Zimtalkoholschicht auf einer geschlosse- nen Silberschicht vor (schwarze Linien) und nach einem Wasserangebot (blaue Linien)	74

5.13. XPS-C1s- und -O1s-Spektren einer Zimtalkoholschicht auf einer geschlossenen Silberschicht vor (schwarze Linien) und nach einem Wasserangebot (blaue Linien)	75
5.14. MIES- und UPS-Spektren einer Zimtalkoholschicht nach einer Plasma-behandlung in Argon (violette Linien), anschließender Adsorption von Silber (rote Linien) und darauffolgendem Wasserangebot (blaue Linien) .	76
5.15. XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht wie präpariert	78
5.16. XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach einem Argon-Plasma .	78
5.17. XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach einem Argon-Plasma und anschließender Adsorption von Silber	79
5.18. XPS-C1s-Spektrum einer Zimtalkoholschicht nach einem Argon-Plasma, anschließender Adsorption von Silber und einem darauffolgenden Wasserangebot	79
5.19. XPS-Ag3d-Spektren einer Zimtalkoholschicht nach einem Argon-Plasma, anschließender Adsorption von Silber (rote Linien) und einem darauffolgenden Wasserangebot (blaue Linien)	80
5.20. AFM-Bild einer Zimtalkoholschicht nach einem Argon-Plasma, anschließender Adsorption von Silber und einem darauffolgendem Wasserangebot	81
5.21. Statistische Auswertung der Partikelgrößen im AFM-Bild 5.20	82
5.22. Schematische Darstellung der Versuche aus 5.1.1 und 5.1.2	83
5.23. Schematische Darstellung der katalytischen Oxidation von Benzol in Gegenwart von Silberionen	85
5.24. Zusammenfassung der gefundenen Abläufe bei sequentieller Adsorption von Zimtalkohol (1), Silber (2) und Wasser (3) auf einem Goldsubstrat .	86
5.25. MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Coniferylalkohol vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)	88
5.26. UPS-(HeII)-Spektren von Coniferylalkohol vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)	88
5.27. XPS-C1s-Spektren von Coniferylalkohol vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)	89
5.28. XPS-O1s-Spektren von Coniferylalkohol vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)	90
5.29. XPS-Ag3d-Spektrum von Coniferylalkohol nach der Adsorption von Silber	90
5.30. AFM-Bild einer silberbedeckten Coniferylalkoholschicht nach Kontakt mit Luft	91
5.31. MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Coniferylalkohol nach einem Argon-Plasma (violette Linien) und darauffolgender Adsorption von Silber (rote Linien)	92
5.32. UPS-(HeII)-Spektren von Coniferylalkohol nach einem Argon-Plasma (violette Linien) und darauffolgender Adsorption von Silber (rote Linien) . .	92
5.33. XPS-C1s-Spektren von Coniferylalkohol nach einem Argon-Plasma (violette Punkte) und Adsorption von Silber (rote Punkte)	93

5.34. XPS-O1s-Spektren von Coniferylalkohol nach einem Argon-Plasma (violette Punkte) und Adsorption von Silber (rote Punkte)	94
5.35. XPS-Ag3d-Spektrum von Coniferylalkohol nach einem Argon-Plasma und Adsorption von Silber	94
5.36. AFM-Bild einer Coniferylalkoholschicht nach einem Argon-Plasma und Adsorption von Silber, sowie Kontakt mit Luft	95
5.37. MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Sinapylalkohol vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)	96
5.38. UPS-(HeII)-Spektren von Sinapylalkohol vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)	96
5.39. XPS-C1s-Spektren von Sinapylalkohol vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)	97
5.40. XPS-O1s-Spektren von Sinapylalkohol vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)	97
5.41. XPS-Ag3d-Spektrum von Sinapylalkohol nach der Adsorption von Silber	98
5.42. AFM-Bild einer Sinapylalkoholschicht nach der Adsorption von Silber und anschließendem Kontakt mit Luft	98
5.43. MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Lignin wie präpariert (schwarze Linien), nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Linien) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Linien)	100
5.44. UPS-(HeII)-Spektren von Lignin wie präpariert (schwarze Linie), nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Linie) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Linie)	100
5.45. XPS-C1s-Spektren von Lignin wie präpariert (schwarze Punkte), nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Punkte) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Punkte)	101
5.46. XPS-O1s-Spektren von Lignin wie präpariert (schwarze Punkte), nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Punkte) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Punkte)	102
5.47. XPS-Ag3d-Spektren von Lignin nach der Adsorption von 1,8 nm Silber (rote Punkte) und nach der Adsorption von insgesamt 9,0 nm Silber (grüne Punkte)	103
5.48. AFM-Bild einer Ligninschicht nach der Adsorption von 9,0 nm Silber und anschließendem Kontakt mit Luft	103
6.1. Zusammenfassung aller Valenzzustände der Modellsysteme für Glukose aus der Literatur, aufgetragen gegen die jeweilige Bindungsenergie	106
6.2. MIES- und UPS-(HeI)-Spektren einer 7 nm Glukoseschicht wie präpariert (schwarze Linien), nach Silberadsorption (rote Linien) und darauffolgendem Luftangebot (blaue Linien), sowie einer 1 nm Glukoseschicht nach Silberadsorption (orange Linien)	109

6.3.	UPS-(HeII)-Spektren einer 7 nm Glukoseschicht wie präpariert (schwarze Linien), nach Silberadsorption (rote Linien) und darauffolgendem Wasserangebot (blaue Linien), sowie einer 1 nm Glukoseschicht nach Silberadsorption (orange Linien)	110
6.4.	XPS-C1s-Spektrum einer 7 nm Glukoseschicht wie präpariert	111
6.5.	XPS-C1s-Spektrum einer 7 nm Glukoseschicht nach der Adsorption von Silber	111
6.6.	XPS-C1s-Spektren einer 7 nm Glukoseschicht nach der Adsorption von Silber und darauffolgendem Luftangebot	113
6.7.	XPS-O1s-Spektren einer 7 nm Glukoseschicht wie präpariert (schwarze Linien), nach der Adsorption von Silber (rote Linien) und nach anschließendem Luftangebot (blaue Linien)	113
6.8.	XPS-Ag3d-Spektren einer silberbedeckten, 7 nm dicken Glukoseschicht vor (rote Linien) und nach Luftangebot (blaue Linien)	115
6.9.	AFM-Bild einer 7 nm Glukoseschicht nach der Adsorption von Silber . .	116
6.10.	AFM-Bild einer 1,8 nm Glukoseschicht nach der Adsorption von Silber .	116
6.11.	MIES- und UPS-Spektren von Cellobiose vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)	117
6.12.	XPS-C1s-Spektren von Cellobiose vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)	118
6.13.	XPS-O1s-Spektren von Cellobiose vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)	119
6.14.	XPS-Ag3d-Spektren von Cellobiose vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)	119
6.15.	AFM-Bild einer Cellobioseschicht nach der Adsorption von Silber und anschließendem Kontakt mit Luft für einen vizinalen Teil der Goldoberfläche	120
6.16.	AFM-Bild einer Cellobioseschicht nach der Adsorption von Silber und anschließendem Kontakt mit Luft für einen nichtgestuften Teil der Goldoberfläche	121
6.17.	MIES- und UPS-(HeI)-Spektren von Zellulose vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)	122
6.18.	XPS-C1s-Spektren von Zellulose vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)	122
6.19.	XPS-O1s-Spektren von Zellulose vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)	124
6.20.	XPS-Ag3d-Spektren von Zellulose nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)	124
6.21.	AFM-Bild des gereinigten Au/Si-Substrats	125
6.22.	AFM-Bild des zellulosebedeckten Au/Si-Substrats (1)	126
6.23.	AFM-Bild des zellulosebedeckten Au/Si-Substrats (2)	127

7.1.	MIES- und UPS-(HeI)-Spektren eines 80 μm dicken Kiefernspinhholz-Mikrotomschnitts vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien)	130
7.2.	UPS-(HeII)-Spektren eines 80 μm dicken Kiefernspinhholz-Mikrotomschnitts vor (schwarze Linien) und nach der Adsorption von Silber (rote Linien) .	130
7.3.	XPS-C1s-Spektrum eines 80 μm dicken Kiefernspinhholz-Mikrotomschnitts	131
7.4.	XPS-C1s-Spektrum eines 80 μm dicken Kiefernspinhholz-Mikrotomschnitts nach der Adsorption von Silber	132
7.5.	XPS-O1s-Spektren eines 80 μm dicken Kiefern-Mikrotomschnitts vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte)	133
7.6.	XPS-Ag3d-Spektren eines 80 μm dicken Kiefern-Mikrotomschnitts vor (schwarze Punkte) und nach der Adsorption von Silber (rote Punkte) . .	133
7.7.	AFM-Bild eines 80 μm dicken Kiefern-Mikrotomschnitts nach der Adsorption von Silber	134
7.8.	AFM-Bild eines dicken Kiefern furniers nach der Adsorption von Silber (1)	135
7.9.	AFM-Bild eines dicken Kiefernspinhholz furniers nach der Adsorption von Silber (2)	136
8.1.	Zusammenfassung der untersuchten Systeme und deren Zusammenhänge	138
9.1.	SiO ₂ -Partikel auf einem Kiefern furnier nach Plasmabehandlung in einer Gasmischung aus 98,5 % N ₂ und 1,5 % SiH ₄ , Bereich A	143
9.2.	SiO ₂ -Partikel auf einem Kiefern furnier nach Plasmabehandlung in einer Gasmischung aus 98,5 % N ₂ und 1,5 % SiH ₄ , Bereich B	144
9.3.	Aufnahme eines Laser-Scanning-Mikroskops der Oberfläche eines Kiefernspinhholz furniers, welches mit selbstanordnenden PS-Nanokugeln beschichtet wurde	145
9.4.	REM-Bild des mit selbstanordnenden PS-Nanokugeln beschichteten Kiefern furniers	146
9.5.	REM-Bild des mit selbstanordnenden PS-Nanokugeln beschichteten Kiefern furniers nach einem Sauerstoffplasma	147

Tabellenverzeichnis

2.1. Verwendete Passenergien und Auflösungsvermögen des HKA	11
4.1. Präparationsparameter für die Modellsysteme von Lignin	47
4.2. Präparationsparameter für die Modellsysteme von Zellulose	49
5.1. Bindungsabstände für die Anteile in den XPS-C1s-Detailspektren	62
5.2. Zuordnung der Valenzbandstrukturen von Zimtalkohol im Vergleich zu den Strukturen von Benzol und Phenol [Kla09, KKA ⁺ 81]	63
5.3. XPS-Ergebnisse für die C1s-Region während der Koadsorption von Wasser und Silber auf Zimtalkohol aus 5.1.1	67
5.4. XPS-Ergebnisse für die C1s-Region während der Koadsorption von Wasser und Silber auf Zimtalkohol aus [DMWuWMF12]	70
5.5. XPS-Ergebnisse für die C1s-Region während der Koadsorption von Wasser und Silber auf Ar-plasmabehandeltem Zimtalkohol	77
6.1. Valenzbandstrukturen von Zellulose nach [DMS ⁺ 05]	107
6.2. Valenzbandstrukturen von Zellulose nach [HRL ⁺ 12]	108
6.3. Gemessene Valenzbandstrukturen von Glukose	112
6.4. XPS-Ergebnisse für die C1s-Regionen zweier Glukoseschichten	114
7.1. XPS-Ergebnisse für die C1s-Region während der Adsorption von Silber auf Holz	132
A.1. Valenzbandstrukturen von PE und PVA als Modellsysteme für Glukose .	149
A.2. Valenzbandstrukturen von POE, PMG, PC und PMMA als Modellsyste- me für Glukose	150
A.3. Valenzbandstrukturen von Propan, Propen, PP, Benzol und Phenol als Modellsysteme für Glukose	151

Publikationsverzeichnis

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

1. S. Dahle, M. Marschewski, L. Wegewitz, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs
„Silver nano particle formation on Ar plasma - treated cinnamyl alcohol“
Journal of Applied Physics **111** (2012) 034902, DOI: 10.1063/1.3680883
2. M. H. H. Drafz, S. Dahle, W. Maus-Friedrichs, J. C. Namyslo und D. E. Kaufmann
„Chemical improvement of surfaces. Part 2: Outstanding Permanent Hydrophobization of Wood by Covalent Fluoro-Organylation“
Holzforschung **66** (2012) 727-733, DOI: 10.1515/hf-2011-0216
3. S. Dahle, R. Gustus, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs
„DBD plasma treatment of titanium in O₂, N₂ and air“
Plasma Chemistry and Plasma Processing **32** (2012) 1109-1125, DOI: 10.1007/s11090-012-9392-x
4. S. Dahle, O. Höfft, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs
„Catalytic decomposition of silver coated cinnamyl alcohol during water exposure and the formation of silver nanoparticles“
eingereicht bei Surf. Sci., 2012
5. S. Dahle, R. Gustus, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs
„DBD Plasma Treatment of Titanium in Argon“
eingereicht bei Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2012
6. S. Dahle, L. Wegewitz, A. Weber und W. Maus-Friedrichs
„Silicon dioxide coating of titanium dioxide nanoparticles from dielectric barrier discharge in a gaseous mixture of silane and nitrogen“
Plasma Chemistry and Plasma Processing **33** (2013) 839-853, DOI: 10.1007/s11090-013-9472-6
7. S. Dahle, J. Meuthen, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs
„Adsorption of silver on glucose studied with MIES, UPS, XPS and AFM“
Applied Surface Science **284** (2013) 514-522, DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.07.126

8. S. Dahle, L. Wegewitz, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs
„*Silver nanoparticle formation on lignin and its precursors*“
eingereicht bei Applied Surface Science, 2013
9. S. Dahle, J. Meuthen, W. Viöl und W. Maus-Friedrichs
„*Adsorption of silver on cellobiose and cellulose studied with MIES, UPS, XPS and AFM*“
Cellulose **20** (2013) 2469-2480, DOI: 10.1007/s10570-013-0009-1

weitere Veröffentlichungen

10. F. Voigts, F. Bebensee, S. Dahle, K. Volgmann und W. Maus-Friedrichs
„*The adsorption of CO₂ and CO on Ca and CaO films studied with MIES, UPS and XPS*“
Surface Science **603** (2009) 40-49, DOI: 10.1016/j.susc.2008.10.016
11. L. Wegewitz, S. Dahle, O. Höfft, F. Voigts, W. Viöl, F. Endres und W. Maus-Friedrichs
„*Plasma-oxidation of Ge(100) surfaces using a dielectric barrier discharge investigated by MIES, UPS and XPS*“
Journal of Applied Physics **110** (2011) 033302, DOI: 10.1063/1.3611416
12. S. Dahle, F. Voigts und W. Maus-Friedrichs
„*In situ preparation of Calcium hydroxide films*“
Thin Solid Films **520** (2011) 18-24, DOI: 10.1016/j.tsf.2011.04.088
13. S. Dahle, F. Voigts und W. Maus-Friedrichs
„*In situ preparation of calcium carbonate films*“
Thin Solid Films **520** (2012) 1842-1846, DOI: 10.1016/j.tsf.2011.08.112
14. S. Dahle und W. Maus-Friedrichs
„*Quadrupole Mass Spectroscopy of Neon*“
Journal of Mass Spectrometry **47** (2012) 1486-1487, DOI: 10.1002/jms.3082
15. R. Masendorf, S. Dahle, L. Wegewitz, S. Korte, G. Lilienkamp, F. Voigts, W. Maus-Friedrichs
„*On the origin of fatigue corrosion cracking in Al7075*“
Materialwissenschaft und Werkstofftechnik - Materials Science and Engineering Technology **44** (2013) 311-318, DOI: 10.1002/mawe.201300052

Tagungsbeiträge im Rahmen dieser Arbeit

1. R. Gustus, S. Dahle and W. Maus-Friedrichs
„The plasma treatment of Titanium in Oxygen, Nitrogen, Argon and air studied with MIES, UPS and XPS“
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden (2011)
2. S. Dahle, L. Wegewitz, W. Viöl, W. Maus-Friedrichs
„Silver nano structure formation in cinnamyl alcohol“
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin (2012)
3. S. Dahle, L. Wegewitz, W. Viöl, W. Maus-Friedrichs
„The silver nano particle formation on Ar plasma treated pine wood“
5th International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products in Porto, Portugal (2012)
4. S. Dahle, L. Wegewitz, A. Weber, W. Maus-Friedrichs
„Silicon dioxide coating of titanium dioxide nanoparticles from dielectric barrier discharge in a gaseous mixture of silane and nitrogen“
13th International Conference on Plasma Surface Engineering in Garmisch-Partenkirchen (2012)

weitere Tagungsbeiträge

5. S. Dahle, F. Voigts, K. Volgmann, F. Bebensee and W. Maus-Friedrichs
„The adsorption of CO₂ and CO on Ca and CaO films studied with MIES, UPS and XPS“
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin (2009)
6. S. Dahle and W. Maus-Friedrichs
„In-situ preparation and characterisation of thick films of Calciumhydroxide“
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg (2010)
7. S. Dahle, H. Munkert and W. Maus-Friedrichs
„The chemisorption of hydrogen molecules on CaO films“
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden (2011)
8. L. Wegewitz, S. Dahle, O. Höfft, F. Voigts, W. Viöl, F. Endres and W. Maus-Friedrichs
„Plasma-oxidation of Ge(100)-surfaces characterized by MIES, UPS and XPS“
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden (2011)

9. L. Wegewitz, A. Prowald, S. Dahle, O. Höfft, F. Endres, W. Maus-Friedrichs
„*Plasma functionalization of self-organized Polystyrene Nanospheres*“
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin (2012)
10. S. Dahle, H. Munkert, W. Viöl, W. Maus-Friedrichs
„*Silicon dioxide coatings from dielectric barrier discharge in a two step process*“
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Jena (2013)
11. S. Dahle, A. Weber, W. Viöl, W. Maus-Friedrichs
„*SiO₂ enclosing of TiO₂ nanoparticles from a two step DBD process*“
15. Workshop des Anwenderkreis Atmosphärendruckplasma in Jena (2013)
12. S. Dahle, A. Prowald, W. Viöl, W. Maus-Friedrichs
„*Surface nanostructuring of pine wood veneer chips by etching of self-assembled PS nanospheres via O₂ atmospheric plasma treatment*“
15. Workshop des Anwenderkreis Atmosphärendruckplasma in Jena (2013)
13. S. Dahle, J. Meuthen, L. Wegewitz, W. Viöl, W. Maus-Friedrichs
„*The adsorption of silver on lignin and its precursors*“
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg (2013)
14. S. Dahle, H. Munkert, W. Viöl, W. Maus-Friedrichs
„*The deposition of Silicon dioxide films onto Titania substrates from a two step DBD process*“
19th International Vacuum Congress in Paris (2013)

Gastvorträge im Rahmen dieser Arbeit

1. S. Dahle
„*The plasma treatment of wood surfaces*“
Invited Talk an der Univerzi v Ljubljani, Slowenien (14.1.2013)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Sebastian Dahle
Anschrift	Sorge 42 38678 Clausthal-Zellerfeld
Geburtsdatum	04.05.1987
Geburtsort	Blankenburg/Harz
Staatsangehörigkeit	deutsch

Ausbildung

1993 - 1997	Grundschule am GutsPark in Salzgitter Flachstöckheim
1997 - 1999	Orientierungsstufe in Salzgitter Flachstöckheim
1999 - 2005	Gymnasium am Eikel in Salzgitter Bad
2005 - 2010	Studium an der TU Clausthal mit Abschluss Diplom-Physiker Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Physik und Physikalische Technologien der TU Clausthal zum Thema: <i>Grundlegende Untersuchungen an Kalk und seinen Bestandteilen</i>
2010 - 2013	Promotion am Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien der TU Clausthal zum Thema: <i>Grundlegende Untersuchungen zur Wechselwirkung von Silber mit Holzoberflächen</i>

Clausthal-Zellerfeld, den 22. Oktober 2013

Sebastian Dahle

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst gilt mein Dank den Gutachtern Herrn Prof. Maus-Friedrichs, Herrn Prof. Viöl und Herrn Prof. Klages vom Institut für Oberflächentechnik der TU Braunschweig.

Meinen beiden Betreuern möchte ich für Ihren Einsatz danken. Die Freizügigkeit, mit der ich während meiner Arbeit am Projekt agieren konnte, hat viele interessante Aspekte erst möglich gemacht. Ihr kontinuierliches Interesse schon an allen laufenden Messungen, die zielführenden Diskussionen der Ergebnisse und die ständige Hilfsbereitschaft selbst bei praktischen Abläufen im Labor sind dabei über alle Maßen herausragend.

Da das bearbeitete Projekt auf zwei Standorte aufgeteilt ist, bin ich während der Bearbeitung in zwei Arbeitsgruppen untergekommen. Ich möchte allen Mitgliedern beider Gruppen für die gute, gesellige Aufnahme danken, für die Kollegialität und die allgemein sehr gute und entspannte Atmosphäre.

Herausheben möchte ich dabei die Personen, die direkt am Entstehen dieser Arbeit beteiligt waren. Als Verantwortlicher für die genutzte Spektroskopie-Anlage hat Marcel Marschewski seinen Anteil an den Messungen. Dana Schulte genannt Berthold und René Gustus danke ich für die Unterstützung bei Teilen der Messungen. Für die Durchführung der AFM Messungen danke ich Lienhard Wegewitz und John Meuthen, die dahingehend in teilweise sehr kurzer Zeit viel erreichen konnten. Dr. Oliver Höfft danke ich für die vielen hilfreichen Gespräche und Diskussionen.

Für die Bereitstellung des Rasterkraftmikroskops danke ich Herrn Prof. Daum.

Einige Untersuchungen liefen gemeinsam mit Kooperationspartnern. Herrn Prof. Weber vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Clausthal und dessen Mitarbeiter Fei Qi danke ich für die Motivation und Mithilfe bei den plasmabasierten Untersuchungen der Titandioxid-Nanopartikel. Herrn Prof. Kaufmann vom Institut für Organische Chemie der TU Clausthal und dessen Mitarbeitern Martin Drafz und Christian Kaldun danke ich für die Unterstützung mit Holzsubstraten, sowie für die gemeinsamen Untersuchungen zu Extraktion und nasschemischer Modifikation der Holzproben.

Die Durchführung eines Projekts erfordert aber auch eine Infrastruktur im technischen Bereich und den dazugehörigen Support. Die Bedeutung einer solchen Unterstützung wird häufig unterschätzt, vor allem wenn diese so hervorragend funktioniert wie das im Verlauf dieser Arbeit erlebt werden konnte.

Ich danke daher dem gesamten IT Team des IEPT unter Leitung von Tobias Hassa mit allen seinen bisherigen Mitarbeitern und Azubis für den ausnahmslos guten Support bei allen Fragen der EDV, Computerbeschaffung, etc.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, vor allem Herrn Wittenberg und Herrn Hubert danke ich für Ihren unermüdlichen Einsatz, uns mit Ersatzteilen und ergänzenden Bauteilen für die Anlagen zu versorgen. Die qualitativ hochwertigen Werkstücke, die im Bedarfsfall in so kurzer Zeit hergestellt wurden, suchen dabei ihresgleichen. Ich danke den Herren Hein, Nietzel und Masurowski, sowie den Auszubildenden in der Elektronik-Werkstatt für die schnelle und kompetente Unterstützung in allen Fragen der Elektronik und Elektrotechnik. Sowohl die Reparatur der ausgefallenen Geräte, als auch der Aufbau aller neuen Geräte zur Messwerterfassung, Anlagensteuerung oder Spannungsversorgung wäre ohne Ihre Hilfe wohl nicht möglich gewesen.

Für die Herstellung der genutzten Holzsubstrate danke ich Herrn Prof. Militz vom Institut für Holzbiologie und Holzprodukte der Georg-August-Universität Göttingen und seiner Mitarbeiterin Daniela Maschek.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die Finanzierung unter den Projektnummer MA 1893/18-1 und VI 359/9-1.

Ich danke meinen Freunden Steffen Zobel und Christian Schnarr für die heiteren Stunden. Allein die fast täglichen gemeinsamen Mittagspausen der letzten Jahre möchte ich nicht missen.

Meinem Kommilitonen Kai Volgmann danke ich für seine hilfreichen Hinweise und seine Korrekturvorschläge zur vorliegenden Arbeit.

Allen meinen Jagdkameraden möchte ich hier für die tolle Gemeinschaft und die gemeinsamen Erlebnisse danken, die mir besonders in den sehr arbeitsreichen Zeitabschnitten ein schöner Ausgleich zum Alltag waren.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern danken, die mit ihrem Beistand und ihrer Sorge stets für mich da waren.

Name, Vorname

Datum:

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Unterschrift

Name, Vorname

Datum:

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Unterschrift

